KOMPLEXE DER MONOHALOGENIDE VON KUPFER, SILBER UND GOLD MIT ORGANISCHEN STICKSTOFFBASEN

SYNTHESE, SPEKTROSKOPIE UND KRISTALLSTRUKTUR

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Wolfgang Hiller

aus Sindelfingen

1981

81 181

KOMPLEXE DER MONOHALOGENIDE VON KUPFER, SILBER UND GOLD MIT ORGANISCHEN STICKSTOFFBASEN

SYNTHESE, SPEKTROSKOPIE UND KRISTALLSTRUKTUR

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Wolfgang Hiller

aus Sindelfingen

1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung :	2. April 1981
Dekan :	Prof. Dr. E. Reinhard
1. Berichterstatter :	Prof. Dr. J. Strähle
2. Berichterstatter :	Prof. Dr. E. Lindner

ABSTRACT

HILLER, WOLFGANG

KOMPLEXE DER MONOHALOGENIDE VON KUPFER, SILBER UND GOLD
MIT ORGANISCHEN STICKSTOFFBASEN
SYNTHESE, SPEKTROSKOPIE UND KRISTALLSTRUKTUR

Die Komplexe der Monohalogenide von Cu, Ag und Au mit organischen Stickstoffbasen zeigen auffällige Unterschiede in ihrem chemischen und kristallchemischen Verhalten. Es wird über ihre Kristallstrukturen, die FIR-Spektren und die Lumineszenzeigenschaften berichtet.

Die Reaktion von CuI mit organischen Stickstoffbasen führt zu Komplexen verschiedener Struktur. Im System CuI/2-Methylpyridin gelang die Darstellung von fünf Phasen, die aufgrund von spektroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen unterschieden werden können. Die blau lumineszierende Phase von CuI·(2-Methylpyridin) kristallisiert in einer Bandstruktur, in der die Cu-I-Einheiten treppenartig zu einer Zickzack-Leiter verknüpft sind. Die bei Raumtemperatur rot lumineszierende Phase liegt als bisher unbekanntes 2:1 Addukt $(CuI)_2$·(2-Methylpyridin) vor und bildet eine Doppelbandstruktur, die Verwandtschaft zur Zinkblendestruktur aufweist. $(CuI)_2$·(2-Methylpyridin) zeigt als einzige der fünf Phasen Lumineszenzthermochromie. Von den Verbindungen mit 2,4-Lutidin wurden die analogen Strukturen gefunden.

Die Komplexe AgX·L zeigen keine Lumineszenz. Von AgI·(2,6-Lutidin) ist aufgrund des FIR-Spektrums eine Bandstruktur anzunehmen.

Gold(I)iodid·Pyridin bildet diskrete vierkernige, lineare Au_4-Einheiten und kann als tetramerer Molekülkomplex aufgefaßt werden. Erstmals wird über Lumineszenzeigenschaften an Gold(I)-Verbindungen berichtet.

Interessanter Aspekt der Komplexe MX·L sind Metall-Metall-Wechselwirkungen, die im Zusammenhang mit den charakteristischen Lumineszenzeigenschaften stehen.

M E I N E N E L T E R N

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. J. Strähle

gilt mein besonderer Dank für die Gewährung ausgezeichneter Arbeitsbedingungen, für die wertvollen Anregungen und Diskussionen und seinen stets hilfreichen Rat.

Herrn Prof. Dr. D. Oelkrug

möchte ich für sein stetes Interesse an der vorliegenden Arbeit und die Bereitstellung von Geräten zur Messung und Auswertung der Lumineszenzspektren sehr herzlich danken.

Mein aufrichtiger Dank gilt auch meinen Kollegen, insbesondere Herrn Dr. H.-N. Adams, für viele Diskussionen im Rahmen dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. E. Lindner und Herrn G. Farag danke ich für die Aufnahme der FIR-Spektren.

INHALTSVERZEICHNIS

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG 1

ALLGEMEINER TEIL 4

Strukturen der Komplexe MX·L 4

A UMSETZUNGEN VON KUPFER(I)IODID MIT LEWISBASEN 6

Chemie und Strukturchemie der 1:1 Addukte CuI·L

1.1 Darstellung und Eigenschaften von CuI·2-Picolin .. 6
1.2 DTA und Hochtemperatur-GUINIER-LENNE-Aufnahme 7
1.3 Kristalldaten und Raumgruppe von CuI·2-Picolin ... 8
1.4 Strukturbestimmung von CuI·2-Picolin 10
1.5 Diskussion der Struktur von CuI·2-Picolin 14

2.1 Darstellung und Eigenschaften von CuI·2,4-Lutidin 17
2.2 Kristalldaten und Strukturbestimmung von CuI·2,4-Lutidin 17
2.3 Diskussion der Struktur von CuI·2,4-Lutidin 23

3. FIR-Spektren der Verbindungen CuI·L 26

4. Lumineszenzspektren der Verbindungen CuI·L 29

5. Vergleichende Betrachtungen der 1:1 Addukte CuI·L 30

Chemie und Strukturchemie der 2:1 Addukte $(CuI)_2$·L

6.1 Darstellung und Eigenschaften von $(CuI)_2$·2-Picolin 34
6.2 Kristalldaten und Strukturbestimmung von $(CuI)_2$·2-Picolin 35
6.3 Diskussion der Struktur von $(CuI)_2$·2-Picolin 39

7.1 Darstellung und Eigenschaften von $(CuI)_2$·2,4-Lutidin 43
7.2 Kristalldaten und Strukturbestimmung von $(CuI)_2$·2,4-Lutidin 43

7.3 Diskussion der Struktur von $(CuI)_2 \cdot$2,4-Lutidin 48

8. FIR-Spektren der Verbindungen $(CuI)_2 \cdot L$ 50

9. Lumineszenzspektren der Verbindungen $(CuI)_2 \cdot L$ ... 52

10. Vergleichende Betrachtungen der 2:1 Addukte $(CuI)_2 \cdot L$ 54

11. Weitere Modifikationen im System CuI/2-Picolin .. 56

11.1 Darstellung und Eigenschaften der gelb lumineszierenden Modifikation von CuI·2-Picolin . 59

11.2 Darstellung, Eigenschaften und Gitterkonstanten der grün lumineszierenden Modifikation von CuI·2-Picolin 60

11.3 Darstellung und Eigenschaften der hellblau lumineszierenden Modifikation von CuI·2-Picolin . 61

B UMSETZUNGEN VON SILBER(I)IODID MIT LEWISBASEN

1. Allgemeine Betrachtungen 62

2. Darstellung und Eigenschaften der Addukte AgI·L . 63

3. FIR-Spektrum von AgI·2,6-Lutidin 63

C UMSETZUNGEN VON GOLD(I)HALOGENIDEN MIT LEWISBASEN

1. Darstellung und Eigenschaften der Chloride AuCl·L 65

2. Darstellung und Eigenschaften der Iodide AuI·L .. 65

3. Darstellung und Eigenschaften von AuI·Pyridin ... 66

3.1 Kristalldaten und Strukturbestimmung von AuI·Pyridin 66

3.2 Diskussion der Struktur von AuI·Pyridin 72

3.3 FIR-Schwingungsspektrum von AuI·Pyridin 80

4. Zur Frage von Gold-Gold-Wechselwirkungen 82

D LUMINESZENZEIGENSCHAFTEN VON GOLD(I)-KOMPLEXEN 85

1. Allgemeine Betrachtungen 85

2. Ergebnisse der Lumineszenzmessungen 87
2.1 Lumineszenzspektrum von AuI·Pyridin 87
2.2 Lumineszenzspektren der Addukte AuI·L mit L = pic, lut und col 88
2.3 Lumineszenzeigenschaften von AuCl·2-Picolin 90
2.4 Lumineszenzeigenschaften der Addukte von AuCl mit Lutidin und Kollidin 90
2.5 Lumineszenzeigenschaften von Gold(I)carbonylchlorid 92
2.6 Zusammenstellung der Meßergebnisse 93

3. Diskussion der spektroskopischen Meßergebnisse . 94
3.1 Zuordnung der Banden 94
3.2 Der Einfluß des Halogenatoms 96
3.3 Der Einfluß der Base 97

E METALL-METALL-WECHSELWIRKUNG UND IHR ZUSAMMENHANG MIT DEN OPTISCHEN EIGENSCHAFTEN 98

EXPERIMENTELLER TEIL 102

1. Allgemeines zur Ausführung der Experimente 103

2. Ausgangsverbindungen 103

3. Analysenmethoden 105
3.1 Kupferanalysen 105
3.2 Iodanalysen 105
3.3 Chloranalysen 106
3.4 Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffanalysen 106

4. Darstellungsmethoden 106

4.1 Addukte von Kupfer(I)iodid mit Stickstoffbasen 106
4.1.1 Darstellung der blau lumineszierenden Modifikation von CuI·pic 106
4.1.2 Darstellung der rot lumineszierenden Verbindung $(CuI)_2$·pic 108
4.1.3 Darstellung der gelb lumineszierenden Modifikation von CuI·pic 108
4.1.4 Darstellung der grün lumineszierenden Modifikation von CuI·pic 109
4.1.5 Darstellung der hellblau lumineszierenden Modifikation von CuI·pic 109
4.1.6 Darstellung der blau lumineszierenden Modifikation von CuI·pic 109
4.1.7 Darstellung der rot lumineszierenden Verbindung $(CuI)_2$· 2,4-lut 110
4.2 Addukte von Silber(I)iodid mit Stickstoffbasen 111
4.3 Addukte von Gold(I)iodid mit Stickstoffbasen .. 111
4.3.1 Darstellung von AuI·py 111
4.4. Addukte von Gold(I)chlorid mit Stickstoffbasen 112
4.5 Darstellung von Gold(I)carbonylchlorid 112
5. Physikalisch-chemische Untersuchungen 113
5.1 IR- und FIR-Spektren 113
5.2 Emissions-und Anregungsspektren 113
5.2.1 Anbringung und Thermostatisierung der Proben .. 115
5.2.2 Auswertung der Lumineszenzspektren 116
5.3 Dichtebestimmungen 116
5.4 GUINIER-Röntgendiagramme 117
5.5 Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen 119
6. Liste der verwendeten Rechenprogramme 119

7. Zur Anlage zu dieser Arbeit 121

ZUSAMMENFASSUNG 123

LITERATURVERZEICHNIS 126

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Die Elemente der ersten Nebengruppe des Periodensystems Kupfer, Silber und Gold zeigen auffällige Unterschiede in ihren chemischen und kristallchemischen Eigenschaften. Schon eine Betrachtung der Monohalogenide dieser Elemente zeigt, daß sehr verschiedene Strukturen ausgebildet werden. Die Verbindungen CuX (X = Cl, Br, I)[1] kristallisieren in der Zinkblendestruktur mit der Koordinationszahl vier für die Cu(I)-Atome. Diese Koordinationszahl ist im Falle der Silberhalogenide nur beim AgI verwirklicht, während AgF, AgCl und AgBr bekanntlich die NaCl-Struktur ausbilden mit oktaedrischer Umgebung der Ag-Atome[1]. Die Gold(I)-Atome streben meist eine lineare Koordination und weitgehend kovalente Bindungen an. In den Verbindungen AuCl[2,3], AuBr[4] und AuI[5,6] findet man Au-X-Zickzack-Ketten, die am Halogenatom gewinkelt sind. Das einwertige Silber bevorzugt im Gegensatz zum Gold höhere Koordinationszahlen und einen stärker ionischen Charakter[7].

Eine ähnliche Vielfalt bezüglich der Kristallchemie weisen auch die Lewisbase-Addukte dieser Monohalogenide auf. Das AuCl·py[8] (py = Pyridin) ist ionisch aus $Aupy_2^+$ - Kationen und $AuCl_2^-$ -Anionen aufgebaut. Nur selten werden beim Gold(I) höhere Koordinationszahlen verwirklicht wie in den monomeren Komplexen AuCl·$[P(C_6H_5)_3]_2$[9] und AuI·$[P(C_6H_5)_3]_2$[10]. Die 1:1 Addukte der Kupfer(I)halogenide mit Pyridin bilden tetramere, kubanartige Strukturen $[(CuI\cdot py)_4]$[11] oder treppenartige Bandstrukturen $[(CuX\cdot py)_\infty$ mit X = Cl, Br$]$[12] aus. Die Bandstrukturen können dabei als aneinandergereihte, aufgeklappte Würfel verstanden werden. Kürzlich wurde auch für das CuI·py eine zweite

Modifikation gefunden, in der ebenfalls diese Bandstruktur vorliegt[13]. Bei sterisch anspruchsvollen Stickstoffbasen wie 2,4,6-Trimethylpyridin (col) oder 2,6-Dimethylpyridin (2,6-lut) kommt es jedoch auch zur Ausbildung der Koordinationszahl drei für die Cu-Atome, da die sperrigen Liganden eine polymere Struktur mit tetraedrischer Umgebung der Cu-Atome offenbar nicht mehr zulassen. $CuI \cdot 2,6\text{-lut}$[12] bildet Dimere, in denen die Cu-Atome über μ_2-I-Brücken verknüpft sind. Im Fall von $CuI \cdot col$[12] und z. B. $CuCl \cdot Cyclooctatetraen$[14] werden polymere Cu-I-Einfachketten beobachtet. Die entsprechenden Phosphin-Komplexe $CuX \cdot L$[15-19] und $AgX \cdot L$[20-25] (X = Cl, Br, I; $L = PR_3$) sind tetramer. Sie treten entweder als kuban-artige Moleküle oder in einer sesselförmigen Struktur auf. Letztere ist ein tetramerer Ausschnitt aus der zuvor erwähnten treppenartigen Bandstruktur der Verbindungen $(CuX \cdot py)_\infty$. Welche der beiden Formen gebildet wird, hängt von der Größe des Phosphins und des Halogens ab, und zwar erzwingen die größeren Halogene und das sperrige Triphenylphosphin eine Öffnung der Kuban-Struktur zum Sessel.

Bemerkenswertes Phänomen einiger Cu(I)-Komplexe ist das Auftreten der Lumineszenz. Bei der Anregung mit ultraviolettem Licht ist dabei eine intensive Emission im sichtbaren Spektralbereich zu beobachten[26-38]. Über den Mechanismus existieren jedoch keine genauen Vorstellungen, die Komplexe wurden auch strukturell nicht näher charakterisiert. Erst in den Arbeiten von OELKRUG et al.[13,39,40] wurde eine quantitative Erfassung und Interpretation dieser optischen Eigenschaften vorgenommen.

Vorliegende Arbeit berichtet über die interessanten Unterschiede bezüglich der Chemie und Strukturchemie der

Komplexe der Monohalogenide von Kupfer, Silber und Gold mit N-Lewisbasen. Über die Addukte mit Stickstoffbasen ist im Vergleich zu den Phosphinkomplexen bisher wenig bekannt. Im Hinblick auf eine Charakterisierung der verschiedenen Bindungsverhältnisse sind Strukturvergleiche der Komplexe MX·L von Interesse. Neben diesen Aspekten soll die Frage geklärt werden, inwieweit Metall-Metall-Wechselwirkungen in diesen Komplexen verwirklicht sind. Obwohl die einwertigen Metalle eine d^{10}-Elektronenkonfiguration besitzen, kann man das Auftreten von sehr kurzen Metall-Metall-Abständen mit bindenden Wechselwirkungen interpretieren[41].

Die präparativen Untersuchungen zeigen, daß in diesen Systemen mehrere Phasen existieren. So gelang die Darstellung von fünf verschiedenen Addukten von Kupferiodid mit 2-Methylpyridin und deren spektroskopische und röntgenographische Charakterisierung. Dabei wird gezeigt, daß es offenbar möglich ist, durch Polymerisation der CuI-Hanteln schrittweise zur Zinkblendestruktur zu gelangen. Erstmals wird über die Komplexe $(CuI)_2 \cdot L$[42] berichtet, deren Doppelbandstruktur sowohl als Kondensationsprodukt der Verbindungen $(CuX \cdot py)_\infty$ als auch der Sesselstruktur der Phosphinkomplexe $(CuX \cdot PR_3)_4$ aufgefaßt werden kann.

Weiterhin wird über die Synthese der Addukte AuX·L und die Struktur von AuI·py[43] berichtet. Auch bei diesen Komplexen wird das Phänomen der Lumineszenz beobachtet, die optischen Eigenschaften werden an dieser Stelle erstmals beschrieben.

Schließlich wird der Versuch gemacht, Zusammenhänge zwischen den spektroskopischen Untersuchungen und einer Metall-Metall-Wechselwirkung aufzuzeigen.

A L L G E M E I N E R T E I L

Strukturen der Komplexe MX·L

Da in vorliegender Arbeit über das chemische und kristallchemische Verhalten der Komplexe MX·L berichtet wird, sollen zunächst die bisher bekannten Strukturvarianten dieser Verbindungen vorgestellt werden.

Bei den Kupfer(I)-Verbindungen werden folgende Strukturen ausgebildet (Abbildung 1) :

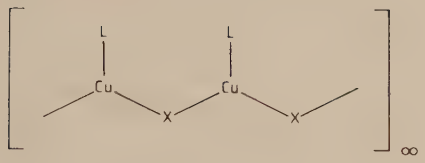
a) Die polymere Cu-X-Einfachkette mit trigonal planarer Umgebung des Cu-Atoms[12,14]

b) Dimere Einheiten der Zusammensetzung $Cu_2X_2L_2$[12] oder $Cu_2X_2L_3$[44-46], in denen die Cu-Atome über μ_2-Halogenbrücken verbunden sind.

c) Die polymere Bandstruktur, in der die Cu-X-Einheiten treppenartig zu einer Zickzack-Leiter verknüpft sind[12,13,47,48].

d) Die Kubanstruktur der tetrameren Einheiten $(CuX·L)_4$[11,15-17,49].

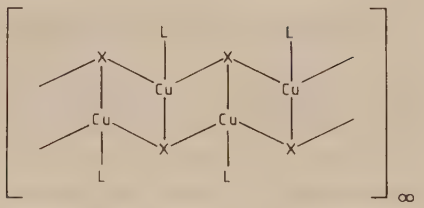
e) Die Sesselstruktur der tetrameren Komplexe $(CuX·L)_4$[18,19] bzw. $(CuX)_4·L_2$ bei zweizähnigen Liganden[49].
Diese Strukturvariante ist bisher nur bei den Phosphinkomplexen bekannt.

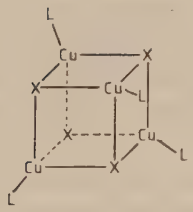


a) Einfachkette

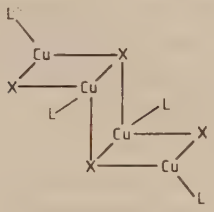
b) Dimere

c) Bandstruktur





d) Kubanstruktur



e) Sesselstruktur

Abb. 1 Gerüststrukturen der Komplexe CuX·L

Die Silber(I)-Komplexe mit Phosphinliganden kristallisieren in der Kubanstruktur oder in der sesselförmigen Struktur. Von den Verbindungen mit aromatischen Stickstoffbasen sind bisher keine Strukturen bekannt.

Die bisher bekannten Gold(I)-Verbindungen AuCl·Piperidin[51] und AuCl·Pyridin[43] bilden diskrete, vierkernige Einheiten.

A UMSETZUNGEN VON KUPFER(I)IODID MIT LEWIS-BASEN

Chemie und Strukturchemie der 1:1 Addukte CuI·L

1.1 Darstellung und Eigenschaften von CuI·2-Picolin

Kupfer(I)iodid wird unter Schutzgas mit destilliertem Acetonitril versetzt, bis eine klare Lösung entsteht. Anschließend wird auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren die Base in absolutem Ethanol langsam zugetropft. Im Verlauf der Zugabe bildet sich ein feinkristalliner Niederschlag, der abfiltriert und mit wenig kaltem Ethanol gewaschen wird.
CuI·pic (pic = 2-Methylpyridin) bildet feine, weiße Nadeln mit blauer Lumineszenz. Unter Schutzgas im Schlenkrohr ist die Verbindung stabil. An Luft beginnt sie sich langsam nach mehreren Stunden in eine rot lumineszierende Phase umzuwandeln, bis schließlich unter Braunfärbung Zersetzung eintritt. Die Umwandlung in die rot lumineszierende Phase läßt sich auch durch Waschen mit warmem Ethanol erreichen.
Da das so erhaltene Produkt für eine Röntgenstrukturanalyse ungeeignet ist, wurde zunächst versucht, durch Umkristallisieren Einkristalle zu erhalten. CuI·pic löst sich jedoch weder in unpolaren noch in polaren Lösungsmitteln. Bei Verwendung von Toluol, Ether, Chloroform oder Aceton zerfällt die Verbindung nach kurzer Zeit in ihre Ausgangskomponenten. Geeignete Einkristalle lieferten schließlich Versuche zur Züchtung in Kieselgelen (siehe experimenteller Teil).

Abbildung 2 zeigt das GUINIER-Pulverdiagramm des blau lumineszierenden Komplexes CuI·pic. Eine Indizierung der Reflexe findet sich im experimentellen Teil dieser Arbeit.

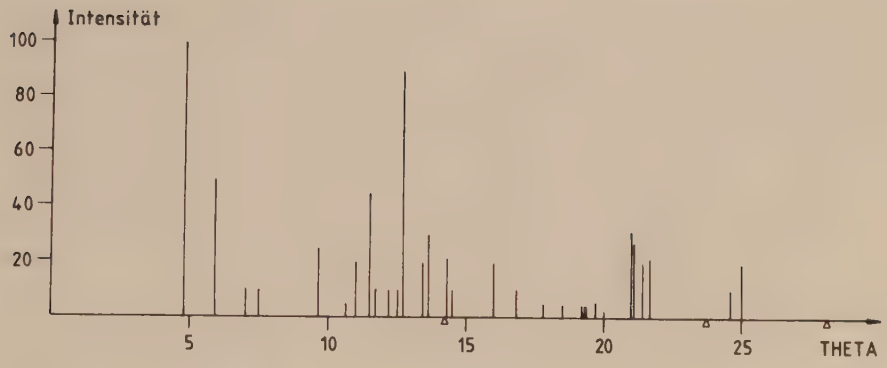


Abb. 2a GUINIER-Pulverdiagramm von CuI·pic
Δ-Zeichen markiert die Lage der Si-Eichlinien

1.2 DTA und Hochtemperatur-GUINIER-LENNE-Aufnahme

Da im System CuI/Picolin im Rahmen dieser Arbeit fünf verschiedene Phasen gefunden wurden, sollte mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse (DTA) untersucht werden, ob temperaturabhängige Übergänge zwischen diesen Phasen beobachtet werden können.

Die DTA weist im Temperaturbereich von etwa 65 °C einen ersten, endothermen Peak auf. Wie eine Hochtemperaturaufnahme (Abbildung 2b) zeigt, zersetzt sich der Komplex bei dieser Temperatur jedoch direkt zu CuI, eine Phasenumwandlung findet nicht statt.

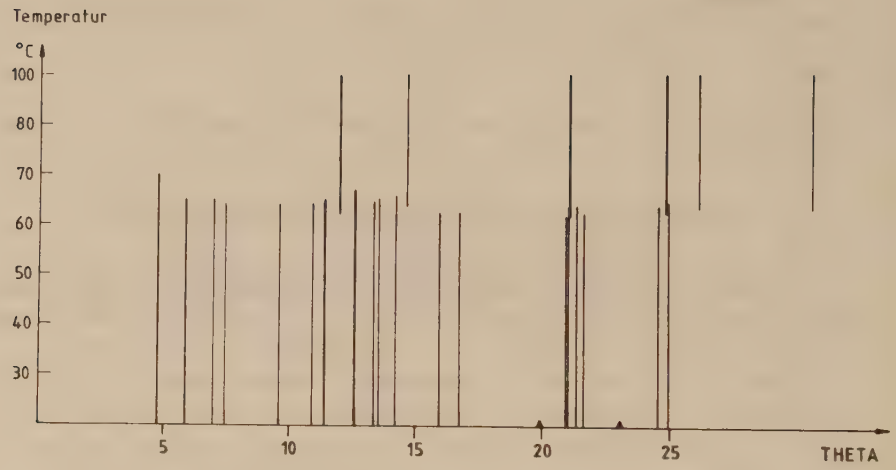


Abb. 2b Hochtemperatur-GUINIER-LENNE-Aufnahme von CuI·pic
Δ-Zeichen markiert die Pt-Eichlinien

1.3 Kristalldaten und Raumgruppe von CuI·2-Picolin

Der blau lumineszierende Komplex bildet durch Züchtung in Kieselgel farblose, nadelförmige Einkristalle, von denen einer mit den Abmessungen 0.07 x 0.07 x 0.3 mm für alle röntgenographischen Untersuchungen ausgewählt wurde. Aus BUERGER-Präzessionsdiagrammen folgte aus der beobachteten Symmetrie und den systematischen Auslöschungen

$$0k0 \quad \text{für} \quad k = 2n+1$$
$$h0l \quad \text{für} \quad l = 2n+1$$

eindeutig die monokline Raumgruppe $P2_1/c$. Die aus den Einkristallaufnahmen zunächst grob ermittelten Gitterkonstanten

wurden anhand 30 koinzidenzfreier Linien einer GUINIER-Pulveraufnahme (CuK_α-Strahlung, Si als Eichsubstanz) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Eine Tabelle mit den beobachteten und berechneten Beugungslinien und den zugehörigen Indizes ist im experimentellen Teil angegeben (siehe Tabelle 28). Eine Abschätzung der Zahl der Atome nach der Methode von KEMPSTER und LIPSON[53] führte auf vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die theoretische Dichte ergibt sich damit zu $\rho_x = 2.45\ g \cdot cm^{-3}$, sie stimmt gut mit dem pyknometrisch ermittelten Wert von $2.44\ g \cdot cm^{-3}$ überein. Die Kristalldaten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tab. 1 Kristalldaten von CuI·pic (blaue Lumineszenz)

Formel	$CuI \cdot NC_6H_7$
Molmasse	283.6
Kristallklasse	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Gitterkonstanten	
	a = 436.6 ± 0.4 pm
	b = 1491.0 ± 0.6 pm
	c = 1182.3 ± 0.5 pm
	ß = 94.02 ± 0.02°
Formeleinheiten	Z = 4
Zellvolumen	$V = 767.8\ 10^6 pm^3$
Dichte	$\rho_x = 2.453\ g \cdot cm^{-3}$
	$\rho_{pyk} = 2.44\ g \cdot cm^{-3}$

1.4 Strukturbestimmung von CuI·2-Picolin

Zur Registrierung der Reflexintensitäten wurde der Kristall auf dem Automatischen Einkristalldiffraktometer CAD4 mit MoK_α-Strahlung (Graphitmonochromator) im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3^\circ$ bis 27° mit ω/θ-scan vermessen. Nach der Korrektur der gemessenen 1969 Intensitäten in Bezug auf den Untergrund, die Vorpolarisation des Graphitmonochromators und den Lorentz- und Polarisationsfaktor verblieben 1587 symmetrieunabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. Davon wurden 19 Reflexe wegen asymmetrischem Untergrund eliminiert.

Aus einer Patterson-Synthese (Programmsystem SHELX) konnte durch Auswertung der Harker-Symmetrien die Lage des Iod-Atoms entnommen werden, deren Verfeinerung bereits auf einen R-Wert von 0,38 führte. Anschließende Differenz-Fourier-Synthesen zeigten die Lagen der Cu-, N- und C-Atome, deren Verfeinerung einen Gütefaktor von 0,10 erbrachten. Unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter verbesserte sich der R-Wert auf 0,053. Die Einführung der berechneten Wasserstoffpositionen führte zu keiner signifikanten Steigerung der Genauigkeit. Durch Gewichtung der Strukturfaktoren mit $\omega = 0.4942/(\sigma^2(F) + 0.0001\ F^2)$ wurde schließlich der endgültige R-Wert von 0,0495 erhalten ($R_\omega = 0,0462$).

In den Tabellen 2 und 3 sind die Orts- und Temperaturparameter der Atome angegeben. Tabelle 4 enthält die Abstände und Winkel. Zur Bezeichnung der Atome siehe Abbildungen **3** und 4. Eine Gegenüberstellung der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren befindet sich in der Anlage zu dieser Arbeit.

Tab. 2 Lageparameter in Bruchteilen der Gitterkonstanten von CuI·pic in der Raumgruppe $P2_1/c$ sowie isotrope Temperaturparameter U der Atome. Die Parameter entsprechen dem Ansatz $\exp(-8\pi^2 U \cdot \sin^2\theta/\lambda^2)$ und sind als 10^{-2}-fache Werte in pm^2 angegeben. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden unter Annahme eines C-H-Abstands von 108 pm berechnet. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte Ziffer der Zahlenwerte.

Atom	x	y	z	U
I	0.8376(1)	0.5287(0)	0.1521(0)	2.41
Cu	0.6617(3)	0.4265(1)	-0.0265(1)	3.36
N	0.684(2)	0.291(0)	-0.002(1)	2.69
C1	0.563(2)	0.248(1)	0.083(1)	3.09
C2	0.602(2)	0.155(1)	0.096(1)	4.33
C3	0.754(2)	0.108(1)	0.021(1)	5.01
C4	0.877(2)	0.151(1)	-0.067(1)	4.44
C5	0.836(2)	0.243(1)	-0.076(1)	3.59
C6	0.385(2)	0.301(1)	0.161(1)	4.19
H2	0.509	0.121	0.167	8.0
H3	0.788	0.037	0.033	8.0
H4	0.995	0.113	-0.129	8.0
H5	0.930	0.278	-0.146	8.0
H61	0.277	0.255	0.217	8.0
H62	0.210	0.339	0.113	8.0
H63	0.532	0.347	0.211	8.0

Tab. 3 Anisotrope Temperaturparameter der Atome in CuI·pic. Von den Komponenten U_{ij} des Schwingungstensors sind die 10^{-2}-fachen Werte in pm^2 angegeben. Die Parameter U_{ij} entsprechen dem Ansatz $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzte Stelle der Zahlenwerte.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I	2.89(3)	3.82(3)	4.30(3)	0.06(2)	0.46(2)	-0.30(2)
Cu	4.84(6)	2.99(5)	6.02(6)	0.34(4)	-0.12(5)	0.07(4)
N	3.8(4)	2.8(3)	4.4(3)	-0.3(3)	-0.4(3)	0.4(3)
C1	2.7(4)	4.2(4)	5.8(5)	-0.1(3)	-0.6(4)	0.9(4)
C2	5.2(6)	4.5(5)	9.6(7)	-0.2(5)	1.0(6)	2.9(5)
C3	6.0(6)	3.3(4)	10.8(8)	0.4(4)	1.0(6)	1.2(5)
C4	6.4(7)	3.7(4)	8.6(7)	1.3(5)	0.0(6)	-1.4(5)
C5	5.7(6)	3.5(4)	5.6(5)	0.3(4)	0.0(4)	-0.3(4)
C6	4.8(5)	6.2(6)	5.9(5)	-0.4(5)	1.3(4)	0.3(4)

Tab. 4 Interatomare Abstände und Winkel in CuI.pic.
Zur Bezeichnung der Atome siehe Abbildungen 3 und 4.

Abstände in pm (σ)			
Cu - I	267.3(1)	I - I'	404.9(1)
Cu - I'	280.8(1)	I - I''	456.9(1)
Cu - I''	263.6(1)	I'- I''	436.6(1)
Cu - N	204.1(6)		
Cu - Cu'	369.6(3)		
Cu - Cu''	270.6(2)		
N - C1	133(1)	H62 - I	394.3
C1 - C2	141(1)	H62 - I''	369.7
C2 - C3	134(2)	H62 - I'''	331.1
C3 - C4	137(1)	H62 - Cu	296.1
C4 - C5	139(1)	H62 - Cu''	369.7
C5 - N	134(1)	H62 - Cu'''	309.8
C6 - C1	148(1)	H63 - I	312.0
		H63 - Cu	313.6

Winkel in Grad (σ)			
I - Cu - I'	95.2(1)	Cu - I - Cu'	84.8(1)
I - Cu - I''	118.8(1)	Cu - I - Cu''	61.3(1)
I' - Cu - I''	106.6(1)	Cu'- I - Cu''	106.6(1)
I - Cu - N	116.4(2)		
I' - Cu - N	106.2(2)		
I''- Cu - N	111.1(2)		
	C5 - N - C1	118.3(7)	
	N - C1 - C2	120.7(8)	
	C1 - C2 - C3	120.3(9)	
	C2 - C3 - C4	119.8(8)	
	C3 - C4 - C5	117.7(9)	
	C4 - C5 - N	123.1(8)	
	C6 - C1 - N	117.8(7)	
	C6 - C1 - C2	121.5(8)	

1.5 Diskussion der Struktur

Die Verbindung Kupfer(I)iodid·2-Picolin enthält das gleiche Strukturelement, das auch im CuI·Pyridin[13] und CuCl·Pyridin[12] gefunden wird. Die Verbindungen sind jedoch nicht isotyp. Das polymere CuI·pic bildet eine Bandstruktur aus, in der die Cu-I-Einheiten treppenartig zu einer Zick-Zack-Leiter verknüpft sind (Abbildungen 3 und 4)

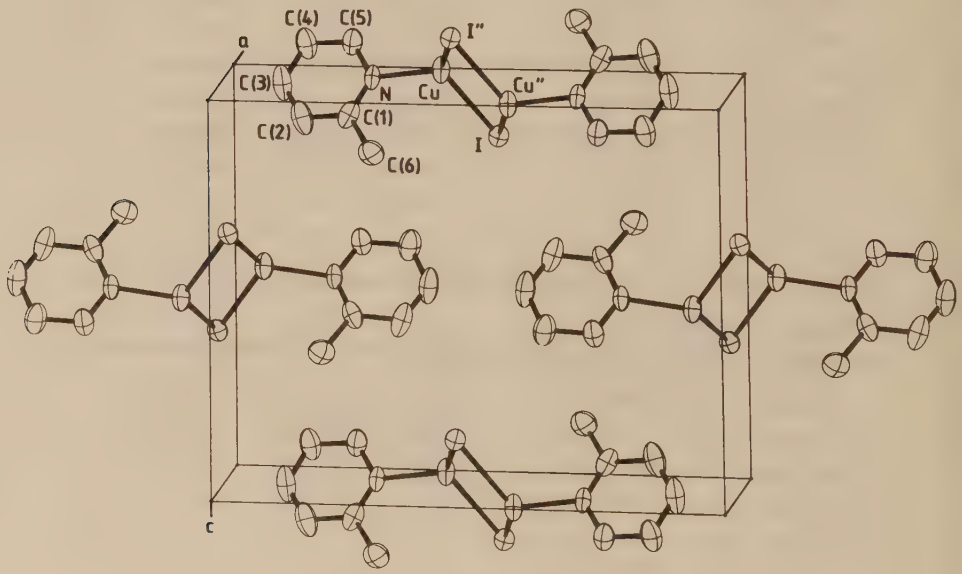


Abb. 3 Darstellung der Elementarzelle von CuI·pic
Die Ellipsoide der thermischen Vibration repräsentieren denjenigen Raum, in dem sich die Atomschwerpunkte mit einer Wahrscheinlichkeit von 80% aufhalten.

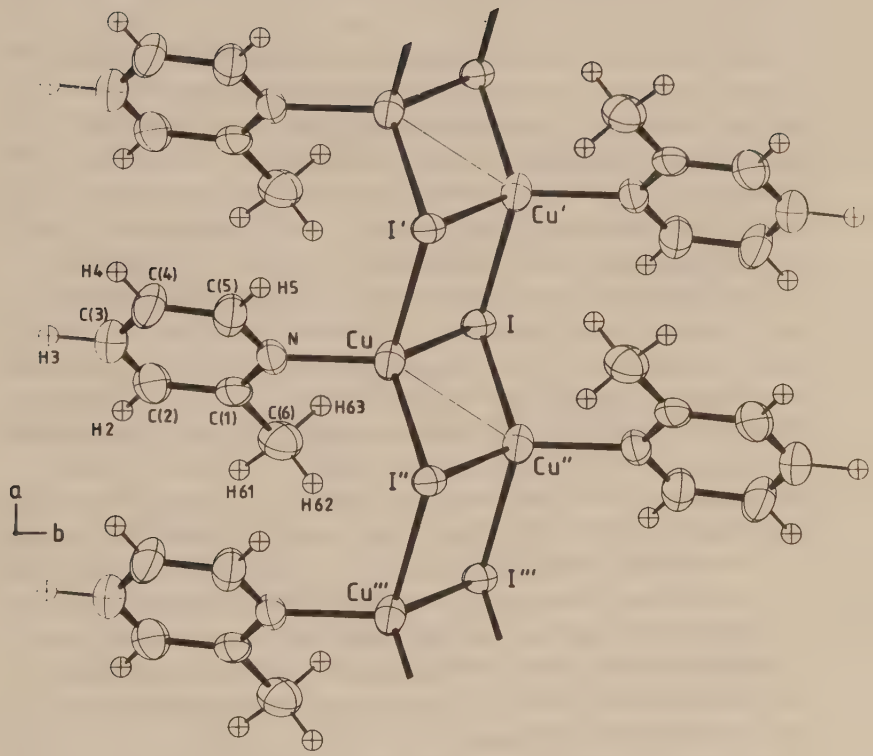


Abb. 4 Darstellung der Bandstruktur von CuI·pic in Projektion parallel [001]. Die kurzen Cu-Cu-Abstände sind mit einem dünnen Strich angedeutet.

Die Bandrichtung verläuft parallel zur Kristallachse a, die zugleich Nadelachse ist. Die einzelnen Cu_2I_2-Segmente der Leiter bilden planare Rauten.

Das I-Atom ist näherungsweise sp^3-hybridisiert. Es befindet sich an der Spitze einer trigonalen Pyramide 161 pm oberhalb der Basis, die von den Atomen Cu, Cu' und Cu'' gebildet wird. Das Cu-Atom ist ebenfalls sp^3-hybridisiert und tetraedrisch von drei I-Atomen (mittlerer Abstand 271 pm) und der Lewis-Base umgeben. Der Abstand Cu-I' ist mit 281 pm signifikant länger als im reinen CuI (262 pm). Für diese Bindungsaufweitung können sowohl sterische als auch elektronische Faktoren verantwortlich sein. Wie Tab.4 zeigt, bedeutet die Methylgruppe jedoch kaum eine sterische Hinderung. Gegenüber dem Pyridin-Addukt[13] sind die Winkel I-Cu-N (Mittelwert 111°) lediglich um 3° höher, die Wasserstoffatome der Methylgruppe sind weiter als die VAN-DER-WAALS-Abstände von den nächsten Nachbarn entfernt. Die Verlängerung des Cu-I'-Abstands kann auch als Folge des kurzen Cu-Cu''-Kontakts angesehen werden. Daß der letztere Abstand im Zusammenhang mit elektronischen Einflüssen steht, wird bei der Diskussion des Lumineszenzverhaltens gezeigt. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß natürlich auch die Komplexverknüpfung, Gitterkräfte, Packungseffekte u.a. die Geometrie beeinflussen.

Der Abstand Cu-N entspricht mit 204 pm etwa dem Erwartungswert für eine kovalente Einfachbindung (202 pm). Derselbe Abstandswert wird auch im analogen $(CuI \cdot py)_\infty$[13] und im kubanartigen $(CuI \cdot py)_4$[11] gefunden.

Die Picolinringe sind planar, die Abstände und Winkel weichen nicht signifikant von den Werten in der freien Base ab. Bedingt durch den +I-Effekt der Methylgruppe ist insbesondere der Bindungsabstand N-C1 mit 133 pm sehr kurz. Benachbarte Ringe sind parallel zueinander angeordnet.

2.1 Darstellung und Eigenschaften von CuI·2,4-Lutidin

In einem großen Überschuß von Acetonitril gelöstes Kupfer(I)-iodid wird bis zum Rückfluß erhitzt und in etwa stöchiometrischer Menge die Base, verdünnt mit wenig Ethanol langsam zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die noch klare Reaktionslösung in den Kühlschrank gestellt. Im Verlauf von mehreren Stunden bilden sich lange, nadelförmige und farblose Kristalle, die blaue Lumineszenz zeigen. Die Kristalle sind sehr empfindlich. So ist in der Mutterlauge bereits nach einem Tag Zersetzung zu beobachten. Die isolierten Kristalle müssen unter Kühlung und Schutzgas aufbewahrt werden.

2.2 Kristalldaten und Strukturbestimmung von CuI·2,4-Lutidin

Die Verbindung bildet farblose, durchsichtige Nadeln, die bei Raumtemperatur selbst unter Schutzgasatmosphäre sehr stark verwittern. Unter dem Mikroskop lassen sich dabei V-förmige Einschnitte beobachten. Eine Änderung der Lumineszenzeigenschaften war dabei aber nicht zu erkennen. Zur Ermittlung der Raumgruppe konnten keine Einkristallaufnahmen angefertigt werden, da die Filme infolge der Zersetzung des Kristalls bereits nach wenigen Justieraufnahmen nur noch Beugungsringe zeigten. Offenbar trägt die Röntgenstrahlung noch zusätzlich zur Zersetzung bei. Um dies zu verhindern, wurde ein Kristall mit Hilfe einer Kühlanlage bei einer konstanten Temperatur von 170 K auf dem Einkristalldiffraktometer untersucht. Die Gitterkonstanten ergaben sich dabei anhand von 25 genau vermessenen Reflexen hoher Beugungswinkel (Tabelle 5). Die gefundene trikline Aufstellung konnte in keine Zelle höherer Symmetrie transformiert werden. Es wurde daher die Raumgruppe $P\bar{1}$ angenommen, die sich dann im Verlauf der Strukturbestimmung bestätigte.

Tab. 5 Kristalldaten der blau lumineszierenden Modifikation von CuI·2,4-lut in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Werte wurden unter Kühlung bei 170 K bestimmt.

Formel	$CuI \cdot NC_7H_9$
Molmasse	297.6
Kristallklasse	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	
	$a = 427.5 \pm 0.3$ pm
	$b = 1015.1 \pm 0.2$ pm
	$c = 1129.9 \pm 0.2$ pm
	$\alpha = 62.43 \pm 0.03^{\circ}$
	$\beta = 82.58 \pm 0.05^{\circ}$
	$\gamma = 77.04 \pm 0.05^{\circ}$
Formeleinheiten	$Z = 2$
Zellvolumen	$V = 423.3 \cdot 10^6$ pm^3
Dichte	$\rho_x = 2.335$ g·cm^{-3}

Im Bereich von $\theta = 3^{\circ}$ bis 32° wurden mit monochromatischer MoK_{α}-Strahlung und ω/θ scan 3280 Reflexe registriert. Nach der üblichen Korrektur und der Eliminierung von 696 nicht beobachteten Reflexen resultierten 2584 Intensitäten mit $I > 3\sigma(I)$.

In der Annahme, daß es sich um die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ handelt, wurde zunächst eine Lösung der Struktur mit dem Programmsystem MULTAN (SDP) versucht. Die anschließend berechneten Fourier-Synthesen (E-maps) ergaben Peaks hoher Elektronendichte in den Lagen 0,0,0 und 0,y,z.

Nachfolgende Differenz-Fourier-Synthesen führten zu keinem sinnvollen Ergebnis. Erst durch die Anwendung Direkter Methoden mit dem Programmsystem SHELX gelang die Lösung der Struktur. Die Zahl der Vorzeichenpermutationen wurde auf 2^{14} festgesetzt, der minimale E-Wert betrug 1.2 . Von den zwei, vom Programm berechneten Fouriersynthesen erwies sich die E-map mit dem Parachor von 5.0 und dem M(abs)-Wert von 1.016 als sinnvolles Modell. Eine Verfeinerung (SDP) der I-Lage ergab bereits einen R-Wert von 0,364. Die darauf folgende Differenz-Fourier-Synthese zeigte die Lage des Cu-Atoms. Die Verfeinerung der Ortsparameter der I- und Cu-Atome senkte den R-Wert auf 0,136. Die noch fehlenden N- und C-Atome konnten eindeutig der anschließenden Differenz-Fourier-Synthese entnommen werden, deren Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren zu einem R-Wert von 0,072 führte. Unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter für die I-, Cu, N- und C-Atome verbesserte sich der R-Wert auf 0,048. In diesem Stadium wurden die Wasserstoffpositionen berechnet, deren Einschluß in die Strukturfaktor-Rechnung einen Gütefaktor von 0,047 lieferte. Da sich die Zentrosymmetrie bestätigt hatte, wurde nun noch eine Mittelung über die äquivalenten Teile des reziproken Gitters durchgeführt. Mit 2315 symmetrieunabhängigen Reflexen ergab sich dabei der endgültige R-Wert von 0,044.

Das Ergebnis der Strukturbestimmung ist in Form der Orts- und Temperaturparameter in den Tabellen 6 und 7 angegeben. Tabelle 8 enthält die Abstände und Winkel. Eine $F_o - F_c$ - Liste befindet sich in der Anlage zu dieser Arbeit. Der Berechnung liegen die Strukturparameter aus den Tabellen 5, 6 und 7 sowie die Atomformfaktoren für neutrale Atome nach CROMER und MANN[54] zugrunde.

Tab. 6 Ortsparameter der Atome von CuI·2,4-lut in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und isotrope Temperaturfaktoren B [$10^4 pm^2$]. B ist definiert für $\exp[-B \cdot \sin^2\theta/\lambda^2]$. Die Wasserstoffpositionen wurden berechnet und dabei ein C-H-Abstand von 108 pm und B = 5.0 festgelegt. Die H-Atome tragen dieselbe Numerierung wie die C-Atome, an die sie gebunden sind. Standardabweichungen in Klammern. Die Rechnungen wurden mit dem Programmsystem SDP durchgeführt.

Atom	x	y	z	B
I	0.6334(1)	0.6985(0)	0.3647(0)	1.50
Cu	0.8855(2)	0.4030(1)	0.4735(1)	1.92
N	0.954(1)	0.307(1)	0.346(1)	1.72
C1	1.110(2)	0.363(1)	0.227(1)	1.81
C2	1.146(2)	0.293(1)	0.144(1)	2.21
C3	1.026(2)	0.162(1)	0.183(1)	2.21
C4	0.871(2)	0.105(1)	0.306(1)	2.40
C5	0.839(2)	0.180(1)	0.384(1)	2.23
C6	1.241(2)	0.502(1)	0.187(1)	2.30
C7	1.062(2)	0.085(1)	0.095(1)	3.14
H2	1.270	0.341	0.047	5.0
H4	0.777	0.001	0.342	5.0
H5	0.713	0.135	0.480	5.0
H61	1.187	0.539	0.265	5.0
H62	1.498	0.480	0.171	5.0
H63	1.133	0.592	0.095	5.0
H71	1.189	0.146	0.002	5.0
H72	1.197	-0.030	0.145	5.0
H73	0.828	0.080	0.071	5.0

Tab. 7 Anisotrope Temperaturparameter der Atome in CuI·2,4-lut. Die Parameter U_{ij} entsprechen dem in Tabelle 3 angegebenen Ansatz und sind als 10^{-2}-fache Werte in pm^2 aufgeführt.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{23}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I	1.61(1)	2.08(1)	2.39(1)	-0.60(1)	-0.07(1)	-1.05(1)
Cu	2.53(4)	2.90(3)	2.76(3)	-0.63(3)	-0.23(3)	-1.81(2)
N	2.4(2)	2.5(2)	2.4(2)	-0.4(2)	-0.3(2)	-1.5(1)
C1	1.8(2)	3.0(2)	2.7(2)	-0.4(2)	-0.2(2)	-1.6(2)
C2	2.6(3)	3.5(2)	3.0(2)	-0.4(2)	-0.3(2)	-2.1(2)
C3	3.2(3)	2.8(2)	3.4(2)	0.1(2)	-1.0(2)	-2.0(2)
C4	3.5(3)	2.6(2)	3.6(3)	-0.5(2)	-0.5(3)	-1.7(2)
C5	3.3(3)	2.4(2)	2.8(3)	-0.8(2)	0.1(2)	-1.2(2)
C6	3.1(3)	3.8(2)	3.1(2)	-1.5(2)	0.5(2)	-2.1(2)
C7	5.1(5)	3.9(3)	4.3(3)	-0.6(3)	-0.3(3)	-3.0(2)

Tab. 8 Interatomare Abstände und Winkel in CuI·2,4-Lutidin

Abstände in pm (σ)			
Cu - I	267.3(1)	I - I'	407.8(1)
Cu - I'	274.9(1)	I - I''	456.2(1)
Cu - I''	262.9(1)	I'- I''	427.5(1)
Cu - N	204.1(4)		
Cu - Cu'	357.3(1)		
Cu - Cu''	270.2(1)		
N - C1	134.8(7)	C6 - C1	149.3(8)
C1 - C2	139.9(7)	C7 - C3	151.4(8)
C2 - C3	138.8(8)		
C3 - C4	138.6(9)		
C4 - C5	139.3(8)		
C5 - N	134.3(7)		

Winkel in Grad (σ)			
I - Cu - I'	97.57(2)	Cu - I - Cu'	82.43(2)
I - Cu - I''	118.73(3)	Cu - I - Cu''	61.27(3)
I' - Cu - I''	105.28(3)	Cu'- I - Cu''	105.28(3)
I - Cu - N	115.3(1)		
I' - Cu - N	105.7(1)		
I''- Cu - N	111.8(1)		
C5 - N - C1	118.4(5)	C6 - C1 - N	117.7(5)
N - C1 - C2	121.1(5)	C6 - C1 - C2	121.3(5)
C1 - C2 - C3	120.5(6)	C7 - C3 - C2	121.4(6)
C2 - C3 - C4	118.0(5)	C7 - C3 - C4	120.6(6)
C3 - C4 - C5	118.8(5)		
C4 - C5 - N	123.3(5)		

2.3 Diskussion der Struktur von CuI·2,4-Lutidin

CuI·2,4-Lutidin bildet eine gleichartige Bandstruktur aus wie CuI·2-Picolin. Die Abstände und Winkel (Tabelle 8) zeigen keine signifikanten Unterschiede. Auch hier treten innerhalb der rautenförmigen Cu_2I_2-Vierringe kurze Cu-Cu-Abstände auf. Gegenüber der Picolin-Verbindung beobachtet man jedoch innerhalb der Fehlergrenzen keine weitere Verkürzung, obwohl dies aufgrund der spektroskopischen Untersuchungen anzunehmen war.

Daß auch dieses Addukt eine Bandstruktur ausbildet, konnte nicht mit Sicherheit vorausgesagt werden. So deutete zunächst die trikline Zelle auf das Vorliegen eines anderen Strukturtyps. Zwar sollte eine Änderung der Koordinationspolyeder allein aufgrund einer p-Methylgruppe unwahrscheinlich sein, überraschenderweise findet sich dieser Fall aber tatsächlich bei den Addukten von Kupfer(I)iodid mit 2,6-Lutidin und 2,4,6-Kollidin (col). Erstere Verbindung kristallisiert in dimeren Einheiten, während CuI·col als Cu-I-Einfachkette vorliegt[12].

Abbildung 5 zeigt die Elementarzelle der Verbindung. Eine stereoskopische Darstellung der Bandstruktur findet sich in Abbildung 6 (zu Vergleichen siehe Abbildungen 3 und 4). Die Atombezeichnungen für die Komplexe CuI·L mit L = Pyridin, 2-Picolin und 2,4-Lutidin wurden aufeinander abgestimmt und sind deshalb direkt vergleichbar.

Zur weitergehenden Diskussion wird auf das Kapitel 1.5 verwiesen.

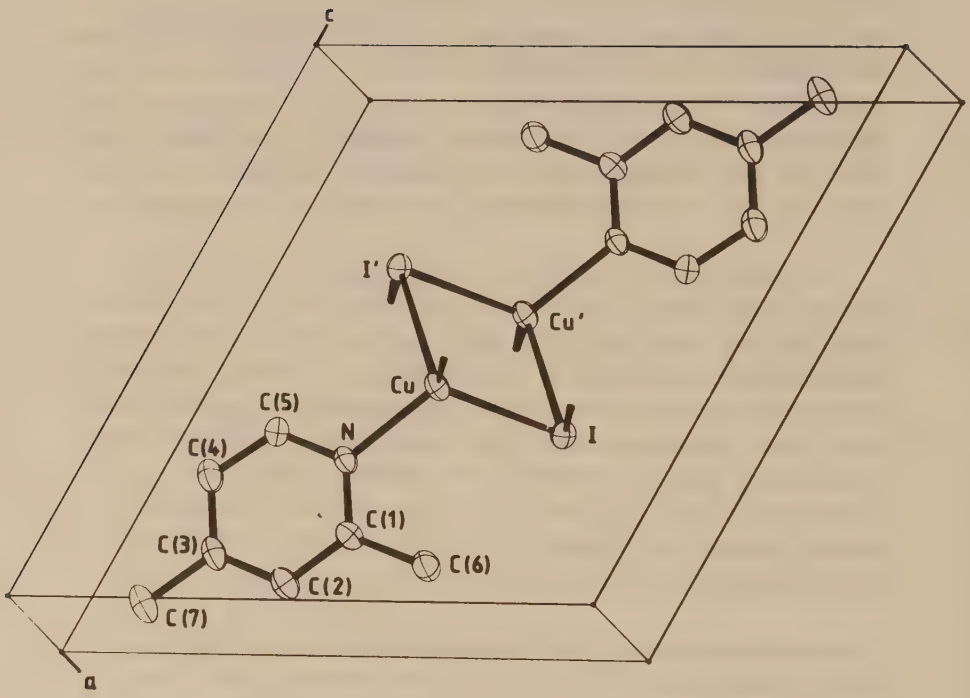


Abb. 5 Elementarzelle des 1:1-Addukts CuI·2,4-Lutidin. Die Verbindung ist polymer in Richtung der Kristallachse a.

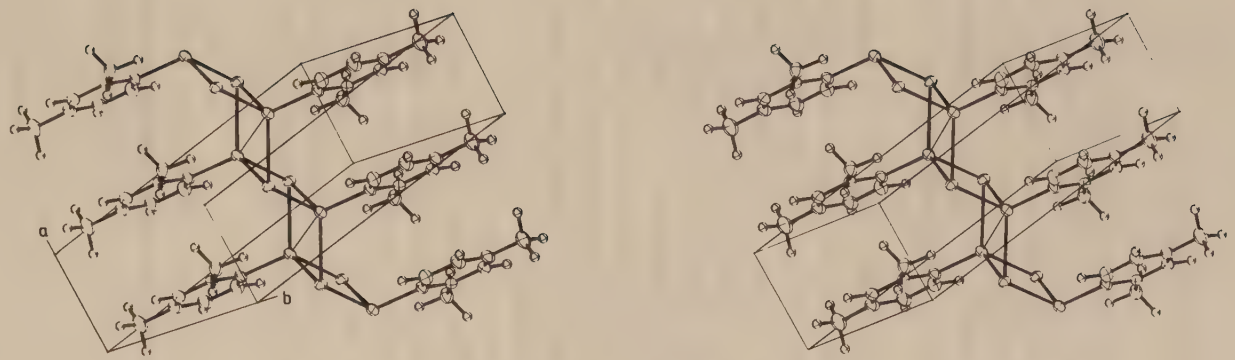


Abb. 6 Stereoskopische Darstellung der Bandstruktur von CuI·2,4-Lutidin.
Die kurzen Cu-Cu-Abstände sind mit einer dünnen Linie eingezeichnet.

3. FIR-Spektren der Verbindungen CuI·L

In Abbildung 7 sind die Schwingungsspektren der Addukte CuI·L mit L = Pyridin, 2-Picolin und 2,4-Lutidin dargestellt. Die Verbindungen bilden gleichartige polymere Bänder aus. Eine gruppentheoretische Betrachtung derartiger Strukturen ist sehr aufwendig, bisher sind schwingungsspektroskopische Untersuchungen an solchen Systemen auch nicht bekannt.

Zur Interpretation der Spektren wird in erster Näherung nur von der Einheit $CuX_3 \cdot L$ ausgegangen und die lokale Symmetrie C_{3v} zugrunde gelegt. Im Spektrum sollten daher die Valenzschwingungen $\nu_s(CuI_3)$ der Rasse A_1 und $\nu_{as}(CuI_3)$ der Rasse E auftreten, ebenso die Deformationsschwingungen $\delta_s(CuI_3)$ und $\delta_{as}(CuI_3)$. Damit ist eine breite Bande der Cu-I-Valenzschwingungen zu erwarten, die aufgrund ihrer Kopplung mit weiteren CuX_3L-Einheiten energieärmer absorbieren als die freie CuI-Valenzschwingung. Durch diese Kopplung handelt es sich im strengen Sinne nicht mehr um eine reine Valenzschwingung.

Hilfreich ist das Spektrum des reinen CuI, in dem eine breite Bande bei 133 cm^{-1} und eine schwache bei 173 cm^{-1} auftritt. Den drei Spektren der Addukte CuI·L gemeinsam sind die Absorptionen bei 85 - 88 cm^{-1} und 117 - 121 cm^{-1}. Ein Vergleich mit den Spektren der reinen Basen[55,56] zeigt, daß die weiteren Banden eindeutig diesen zugeordnet werden können.

Aus diesem Sachverhalt wird geschlossen, daß in der vorliegenden Bandstruktur die Cu-I-Deformationsschwingungen im Bereich von 85 - 88 cm^{-1} sehr intensiv absorbieren.

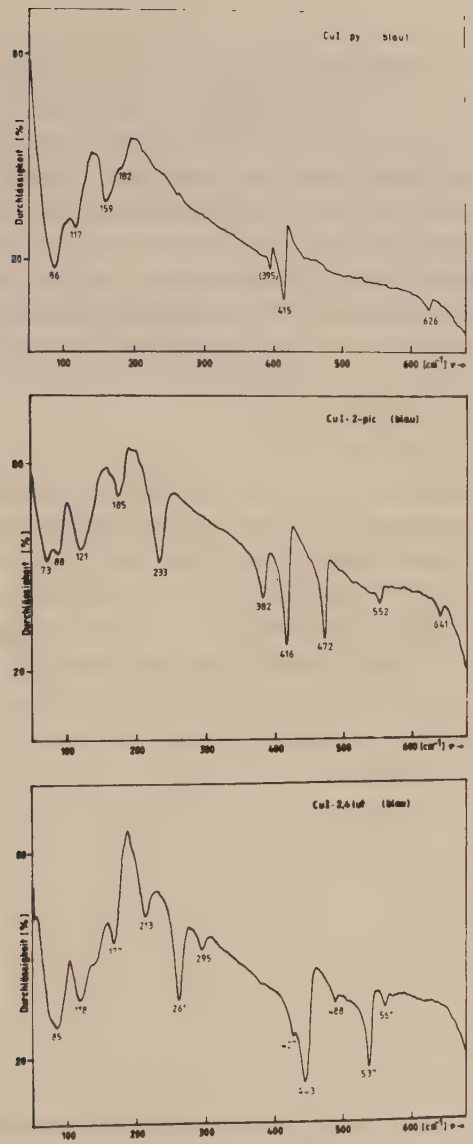


Abb. 7 FIR-Spektren der analogen Verbindungen CuI·py, CuI·2-pic und CuI·2,4-lut

Die Bande bei 117 - 121 cm^{-1} kann den Cu-I-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Eine eindeutige Zuordnung der Cu-N-Schwingungen ist nicht möglich. Nach D. M. ADAMS[57] ist die Metall-Stickstoff-Valenzschwingung im Bereich von 2oo bis 300 cm^{-1} zu erwarten, in diesem Bereich treten aber auch Ligandschwingungen auf. Möglicherweise ist sie aufgrund ihrer geringen Intensität vom Untergrund nicht zu unterscheiden, da im Spektrum der Pyridin-Verbindung (Abbildung 7, oben) im Bereich von 200 bis 400 cm^{-1} keine einzige Absorption zu beobachten ist.

Wichtiges Ergebnis ist, daß die oben zugeordneten Schwingungen ausschließlich bei den Bandstrukturen auftreten und charakteristisch dafür sind. Zum Vergleich wurden FIR-Spektren der Verbindungen CuI·col (Kette)[12], CuI·2,6-lut (Dimere)[12], $(CuI \cdot py)_4$ (Kuban)[11] und $CuI \cdot PPh_3$ (Sessel)[19] angefertigt. In keinem dieser Komplexe waren die entsprechenden Banden mit obigen Lagen identisch.

4. Lumineszenzspektren der Verbindungen CuI·L

Die Verbindungen CuI·L (L = Pyridin, 2-Picolin, 2,4-Lutidin) emittieren eine einzige Bande im Blauen (B-Bande), deren Lage und Form von der Anregungsfrequenz unabhängig ist. Entsprechendes gilt für das breite Anregungsspektrum, das unabhängig von der Beobachtungsfrequenz ist. Die Stokes-Verschiebung zwischen Lumineszenz- und Anregungsspektrum beträgt ca. 5000 cm^{-1} und liegt damit im üblichen Bereich.

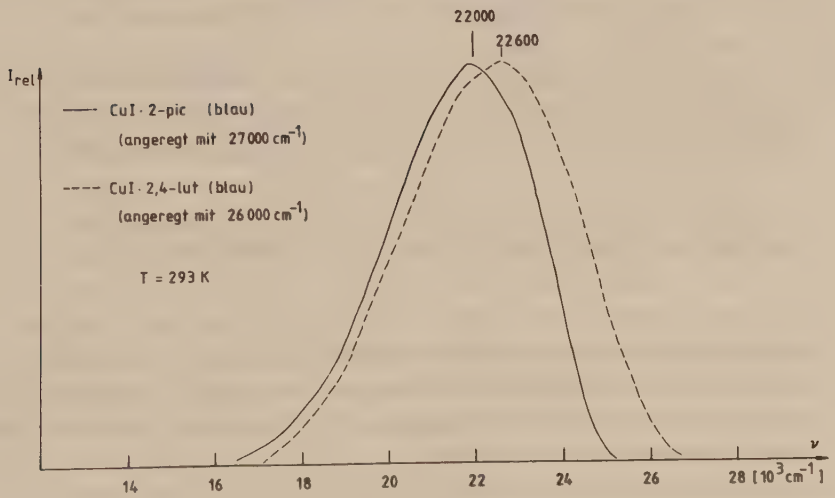


Abb. 8 Lumineszenzspektren der 1:1 Addukte von Kupfer(I)-iodid mit 2-Picolin und 2,4-Lutidin

Nach OELKRUG[13] werden die Banden einem d-π^*-Übergang zwischen dem höchsten besetzten 3d-Orbital des Cu(I) und dem niedrigsten antibindenden π^*-Orbital der Pyridinbase zugeordnet. Abbildung 8 enthält die Lumineszenzspektren der Addukte mit 2-Picolin und 2,4-Lutidin. Das Lumineszenzverhalten der analogen Verbindung CuI·Pyridin wird von EITEL[40] ausführlich beschrieben. In der Reihe zunehmender Substitution der Base beobachtet man eine Verschiebung der Lumineszenzmaxima und Anregungswerte zu höheren Wellenzahlen. Mit der getroffenen Zuordnung entspricht dies der Erwartung, da mit diesem Gang die Base "elektronenreicher" wird. Die Absenkung der energetischen Lage der π-Orbitale bedingt eine entsprechende Erhöhung der π^*-Orbitale.

Neue Aspekte ergeben sich aber durch einen Vergleich der optischen Eigenschaften dieser Verbindungen mit deren Struktur. Eine Diskussion darüber folgt im nächsten Kapitel.

5. Vergleichende Betrachtungen der 1:1 Addukte CuI·L

Es wurde gezeigt, daß durch Variation der Base ein Einfluß auf den Metall-Metall-Abstand ausgeübt wird. So sinkt der Cu-Cu-Abstand um 17 pm beim Übergang von Pyridin zu Picolin. Allerdings weist die Verbindung mit 2,4-Lutidin keine weiteren signifikanten Änderungen auf.

Bei den bekannten Cu(I)-Komplexen mit Phosphinliganden können Änderungen in der Geometrie eindeutig auf sterische Gründe zurückgeführt werden. Diese raumerfüllenden Liganden erzwingen ein Auseinanderrücken der Cu-Atome und deren Abstände zueinander sind damit in der Regel deutlich im nichtbindenden Bereich. Ebenso bilden sich je nach Wahl des Halogenatoms und des Restes PR_3 eine Kuban- oder Sesselstruktur aus.

Dagegen ist es bei den Komplexen mit N-Liganden aufgrund unserer Untersuchungen naheliegend, daß auch elektronische Faktoren eine Rolle spielen. In der Reihe zunehmender Donoreigenschaften der Base nimmt der Cu-Cu-Abstand in den analog gebauten Verbindungen ab. Damit ist es durchaus denkbar, daß mit diesem Gang den Metallatomen mehr Elektronendichte für eine bindende Wechselwirkung zur Verfügung steht. Hinweise auf die Basizität der Liganden und damit eine mögliche Metall-Metall-Wechselwirkung liefern die Lumineszenzspektren. Im Falle der B-Bande lassen sich jedoch keine quantitativen Aussagen treffen. Die spektrale Lage des Lumineszenzmaximums von CuI·py entspricht etwa der von CuI·pic, obwohl die Cu-Cu-Abstände sich deutlich unterscheiden. Gegen einen Zusammenhang zwischen der Basenstärke der Liganden und einer Metall-Metall-Wechselwirkung könnte eingewendet werden, daß in CuI·col die Abstände deutlich im nichtbindenden Bereich liegen. Allerdings kristallisiert CuI·col in Cu-I-Einfachketten, so daß ein unmittelbarer Vergleich nicht möglich ist. Übereinstimmung ergibt sich jedoch mit der eingangs formulierten Annahme, daß die Lumineszenz im Zusammenhang mit Metall-Metall-Wechselwirkungen steht; da beim CuI·col keine Cu-Cu-Kontakte vorliegen, tritt auch keine Lumineszenz auf.

Eine eindeutige Klärung dieser Sachverhalte ist nicht möglich. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird aber gezeigt, daß das Phänomen der Lumineszenz bei den Komplexen MX·L nur zusammen mit relativ kurzen Metall-Metall-Abständen auftritt. Bei den in den folgenden Kapiteln beschriebenen 2:1 Addukten $(CuI)_2 \cdot L$ beobachtet man zusätzlich zur B-Bande eine Emission im roten Spektralbereich (R-Bande). Bei der Besprechung der R-Bande wird obige Diskussion erneut aufgegriffen.

Um die Zusammenhänge zwischen Struktur, Metall-Metall-Abstand und Lumineszenzverhalten zu zeigen, sind in Tab. 9 die bisher in ihrer Struktur aufgeklärten 1:1 Addukte mit Stickstoffbasen zusammengestellt.

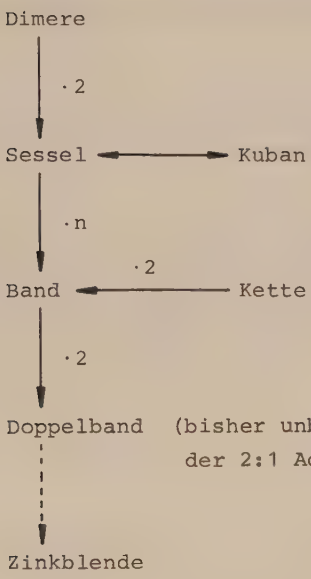
Tab. 9 Vergleich der Komplexe CuI·L mit L = Pyridinbase (ν_L = Maximum der Emission)

Verbindung	Struktur	Cu...Cu	ν_L	Zitat
CuI·py	Band	288 pm	22200 cm^{-1}	13)
CuI·2-pic	Band	271 pm	22000 cm^{-1}	d.A.
CuI·2,4-lut	Band	270 pm	22600 cm^{-1}	d.A.
CuI·2,6-lut	Dimere	259 pm	(blau)	12)
CuI·col	Ketten	-	-	12)

CuI·py existiert außerdem in einer zweiten Modifikation mit Kubanstruktur[11], die auch von den Addukten mit Morpholin[58] und Piperidin[59] gebildet wird.

Bei 2,6-Disubstitution ist die Ausbildung einer polymeren Bandstruktur offenbar nicht möglich. CuI·2,6-Lutidin liegt nur noch in dimeren Einheiten vor, allerdings gibt es Hinweise auf eine weitere Modifikation mit Doppelbandstruktur. Eigenartig ist, daß CuI·col eine Einfachkette ausbildet und nicht analog zu CuI·2,6-Lutidin aufgebaut ist.

Derlei Widersprüche in der Ausbildung der Geometrie legen die Vermutung nahe, daß die einzelnen Strukturvarianten mit j e d e r Base zu verwirklichen sind. Tatsächlich wurden im Rahmen dieser Arbeit im System CuI/Picolin neben der Bandstruktur noch vier weitere Phasen gefunden. Insgesamt gesehen sind alle Strukturtypen miteinander verwandt. Durch "Polymerisation" der Cu-I-Hanteln lassen sie sich voneinander ableiten:



Ausgehend von diesem Konzept sollte es möglich sein, durch weitere Polymerisation der Bandstruktur sukzessive zur Zinkblendestruktur zu gelangen. Ein Schritt auf diesem Weg ist die Synthese der 2:1 Addukte $(CuI)_2 \cdot L$.

Chemie und Strukturchemie der 2:1 Addukte $(CuI)_2 \cdot L$

6.1 Darstellung und Eigenschaften von $(CuI)_2 \cdot$ 2-Picolin

In einer vorausgehenden Arbeit berichteten DE AHNA und HARDT[38] über die Synthese einer Verbindung "CuI·pic" mit ockerfarbener Lumineszenz. Im Rahmen unserer Untersuchungen erhielten wir im System CuI/Picolin insgesamt fünf verschiedene Phasen. Die rot lumineszierende Modifikation, über die hier berichtet wird, ist jedoch ein 2:1 Addukt. Es kann daher angenommen werden, daß obige Autoren kein reines Produkt vorliegen hatten.

$(CuI)_2 \cdot$pic erhält man durch Umsetzung einer gesättigten Lösung von CuI in Acetonitril mit einem geringen Überschuß der Base, gelöst in Ethanol. Dabei ist es erforderlich, das Reaktionsgemisch bis zur quantitativen Fällung auf einer Temperatur von etwa 50 °C zu halten (vergleiche Kapitel 1.1). Die Verbindung ist eine farblose, nadelförmig kristallisierende Substanz, die sich an der Luft nicht merklich zersetzt. Beim Erwärmen gibt sie oberhalb 70 °C die Base vollständig ab und geht in CuI über.

Das 2:1 Addukt ist auch aus dem 1:1 Addukt erhältlich, indem man die festen Komplexe CuI·L mit heißem Ethanol behandelt. Andererseits gelingt die Abscheidung der 1:1 Komplexe aus der Reaktionslösung auch oberhalb 50 °C, wenn man mit Kristallen der Verbindung animpft.

6.2 Kristalldaten und Strukturbestimmung von $(CuI)_2 \cdot$2-Picolin

Aus BUERGER-Präzessionsaufnahmen ergab sich aus der beobachteten Symmetrie und den systematischen Auslöschungen (0k0 für k = 2n+1 und h0l für l = 2n+1) eindeutig die Raumgruppe $P2_1/c$. Die theoretische Dichte ergibt sich zu 3.15 $g \cdot cm^{-3}$, sie stimmt gut mit dem pyknometrisch ermittelten Wert von 3.11 $g \cdot cm^{-3}$ überein. Die Gitterkonstanten wurden auf dem Automatischen Einkristalldiffraktometer CAD4 anhand von 25 genau vermessenen Reflexen hoher Beugungswinkel verfeinert. Tabelle 10 enthält die Kristalldaten von $(CuI)_2 \cdot$pic .

Tab. 10 Kristalldaten von $(CuI)_2 \cdot$pic in $P2_1/c$

Formel	$Cu_2I_2 \cdot NC_6H_7$
Molmasse	474.04
Kristallklasse	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	
	a = 422.5 ± 0.2 pm
	b = 1079.2 ± 0.3 pm
	c = 2190.7 ± 0.7 pm
	ß = 92.67 ± 0.04°
Formeleinheiten	Z = 4
Zellvolumen	V = 997.8 10^6 pm^3
Dichte	ρ_x = 3.15 $g \cdot cm^{-3}$
	ρ_{pyk} = 3.11 $g \cdot cm^{-3}$

Zur Intensitätsmessung diente ein nadelförmiger Einkristall mit den ungefähren Abmessungen 0.8 x 0.025 x 0.025 mm (Nadelachse [100]). Im Beugungswinkelbereich von $\Theta = 2^{o}$ bis 23^{o} wurden 1490 symmetrieunabhängige Reflexintensitäten mit monochromatischer MoK_{α}-Strahlung registriert. Davon waren 609 so intensitätsschwach, daß sie als unbeobachtet gewertet wurden. Zur Verringerung der Absorptionsfehler wurde eine spezielle Meßroutine angewandt, die die nadelförmige Gestalt des Einkristalls derart berücksichtigt, daß der Röntgenstrahl stets die kleinstmögliche mittlere Weglänge im Kristall zurücklegt ("needle mode"). Da alle größeren Kristalle längs der Nadelachse verzwillingt waren, konnte zur Intensitätsmessung nur ein Einkristall mit sehr kleinem Querschnitt verwendet werden, so daß Reflexe geringer Intensität häufig nicht erfaßt werden konnten.

Die I-Lagen ergaben sich aus einer Patterson-Synthese durch Auswertung der Harker-Symmetrien.

Anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen konnten dann die Cu-, C- und N-Atome entnommen werden. Die Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Cu- und I-Atome ergab einen R-Wert von 0,079. Eine Verfeinerung unter Einschluß der berechneten Wasserstoffpositionen führte zu keiner signifikanten Verbesserung.

In den Tabellen 11 und 12 sind die Orts- und Temperaturparameter der Atome angegeben. Zur Bezeichnung der Atome siehe Abbildungen 9 und 10. Die Abstände und Winkel sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Eine Liste der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren befindet sich in der Anlage zu dieser Arbeit.

Tab. 11 Ortsparameter und isotrope Temperaturfaktoren U der Atome in $(CuI)_2 \cdot pic$. Bei der Berechnung der Wasserstoffpositionen wurde ein C-H-Abstand von 108 pm und ein Temperaturfaktor von 800 pm^2 zugrunde gelegt. Die Parameter U entsprechen dem Ansatz $\exp[-8\pi^2 U \cdot \sin^2 \theta/\lambda^2]$ und sind als 10^{-2}-fache Werte in pm^2 aufgeführt. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	U
I1	0.4700(5)	-0.1986(2)	-0.0055(1)	1.7(1)
I2	0.0047(5)	0.0299(2)	0.1427(1)	1.9(2)
Cu1	0.4825(10)	-0.0073(4)	0.0706(2)	2.5(3)
Cu2	0.0522(12)	0.1890(4)	0.0866(2)	2.4(3)
N	0.094(5)	0.360(2)	0.122(1)	2(1)
C1	0.265(9)	0.384(3)	0.176(2)	4(1)
C2	0.339(9)	0.512(4)	0.190(2)	7(1)
C3	0.210(9)	0.602(3)	0.154(2)	5(1)
C4	0.035(8)	0.574(3)	0.103(1)	4(1)
C5	-0.016(8)	0.451(3)	0.088(2)	4(1)
C6	0.409(8)	0.279(3)	0.212(1)	4(1)
H2	0.498	0.535	0.228	8.0
H3	0.244	0.698	0.167	8.0
H4	-0.064	0.646	0.074	8.0
H5	-0.152	0.429	0.047	8.0
H61	0.395	0.295	0.261	8.0
H62	0.653	0.284	0.200	8.0
H63	0.316	0.188	0.201	8.0

Tab. 12 Anisotrope Temperaturparameter U_{ij} für $(CuI)_2 \cdot pic$. Die Parameter U_{ij} (pm^2) sind mit 10^{-2} multipliziert und entsprechen dem Ansatz von Tabelle 3.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I1	2.1(1)	3.4(1)	4.4(1)	-0.2(1)	0.3(1)	0.1(1)
I2	2.7(1)	3.3(1)	4.3(1)	0.1(1)	0.6(1)	0.4(1)
Cu1	3.7(3)	5.0(3)	5.6(3)	0.2(3)	0.6(2)	0.1(3)
Cu2	6.1(3)	3.7(3)	4.8(3)	0.0(3)	0.1(3)	-0.3(2)

Tab. 13 Interatomare Abstände und Winkel in $(CuI)_2 \cdot pic$. Zur Bezeichnung der Atome siehe Abb. 9 und 10

Abstände in pm (σ)

Cu1 - I1	265.3(5)	Cu2 - I1'	275.3(5)
Cu1 - I2	262.6(5)	Cu2 - I1'''	276.9(5)
Cu1 - I1'	265.2(5)	Cu2 - I2	260.8(5)
Cu1 - I2''	265.8(5)	Cu2 - N	201.0(21)
I1 - Cu1	265.3(5)	I2 - Cu1	262.6(5)
I1 - Cu1'	265.2(5)	I2 - Cu1'''	265.8(5)
I1 - Cu2'	275.3(5)	I2 - Cu2	260.8(5)
I1 - Cu2''	276.9(5)		

Cu1 - Cu2 282.4(6)
Cu1 - Cu1' 310.7(6)

Tab. 13 Fortsetzung

Winkel in Grad (σ)			
I2 - Cu1 - I1'	117.1(3)	I2 - Cu2 - N	129.1(6)
I1 - Cu1 - I2	109.6(2)	I2 - Cu2 - I1'	114.3(2)
I1 - Cu1 - I2''	108.4(3)	N - Cu2 - I1'''	105.4(6)
I1 - Cu1 - I1'	108.3(3)	I2 - Cu2 - I1'''	105.0(2)
I1'- Cu1 - I2''	106.9(2)	I1'- Cu2 - I1'''	99.9(3)
I2 - Cu1 - I2''	106.2(3)	N - Cu2 - I1'	99.3(5)

6.3 Diskussion der Struktur von $(CuI)_2 \cdot pic$

Das 2-Methylpyridin-Addukt $(CuI)_2 \cdot pic$ liegt in der Kristallstruktur in Form eines polymeren Doppelbandes vor, das parallel zur Kristallachse a ausgebildet wird (Abbildung 9). Während die 1:1 Addukte CuI·L (L = Pyridin, 2-Picolin und 2,4-Lutidin) die treppenartigen Einfachbänder ausbilden, kommt es im Fall des hier untersuchten 2:1 Addukts wegen des geringeren Basen-Anteils zu einer weiteren Vernetzung. Wie Abbildung 10 zeigt, kann die Doppelbandstruktur des $(CuI)_2 \cdot pic$ aus der Einfachbandstruktur leicht abgeleitet werden, indem man die Hälfte der Lewis-Basen L wegnimmt und die so freigewordene Koordinationsstelle der Cu-Atome durch Verknüpfung mit I-Atomen eines benachbarten, parallelen Bandes absättigt. Die Doppelbandstruktur des $(CuI)_2 \cdot pic$ enthält andererseits auch die sesselartigen Baugruppen der tetrameren Phosphinkomplexe $CuBr \cdot P(C_6H_5)_3$ [18] und $CuI \cdot P(C_6H_5)_3$ [19] und zwar senkrecht zur Bandrichtung. Man kann daher die Doppelbandstruktur auch als Ergebnis einer Verknüpfung von parallel angeordneten Sesseln auffassen.

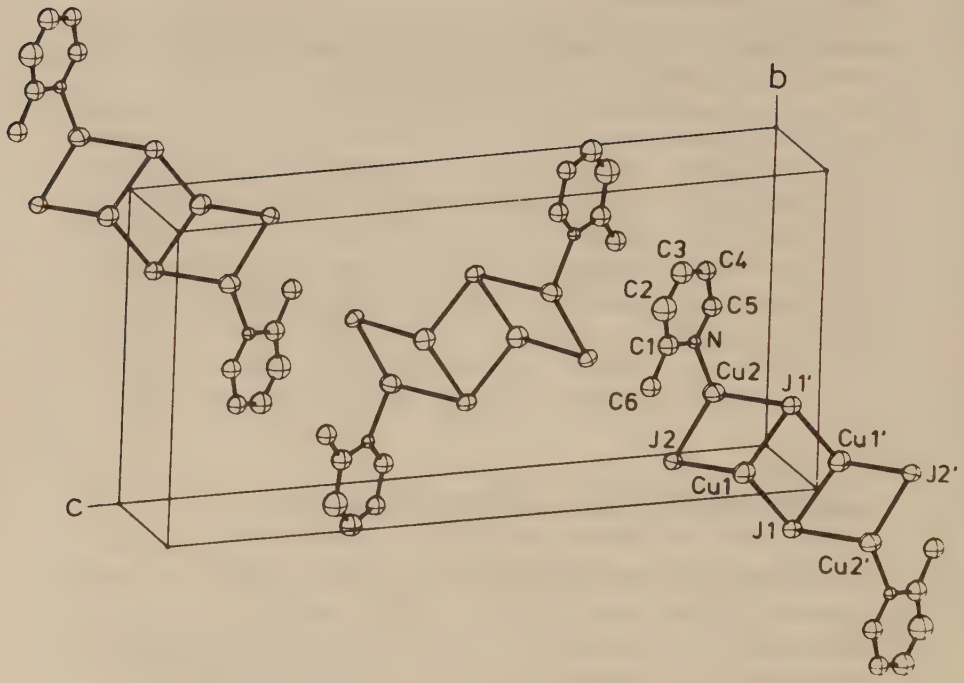


Abb. 9 Darstellung der Kristallstruktur von $(CuI)_2 \cdot pic$

In der Doppelbandstruktur des $(CuI)_2 \cdot pic$ erkennt man Cu_3I_3-Sechsringe (Cu1 - I1 - Cu2' - I1'' - Cu1'' - I2'') in der Sesselkonformation als Strukturelemente. Diese sind längs der Bandrichtung wie in der Zinkblendestruktur des reinen CuI verknüpft. Die Verknüpfung senkrecht zur Bandrichtung erfolgt jedoch im Unterschied zur CuI-Struktur so, daß zwei übereinander liegende Sechsringe zentrosymmetrisch

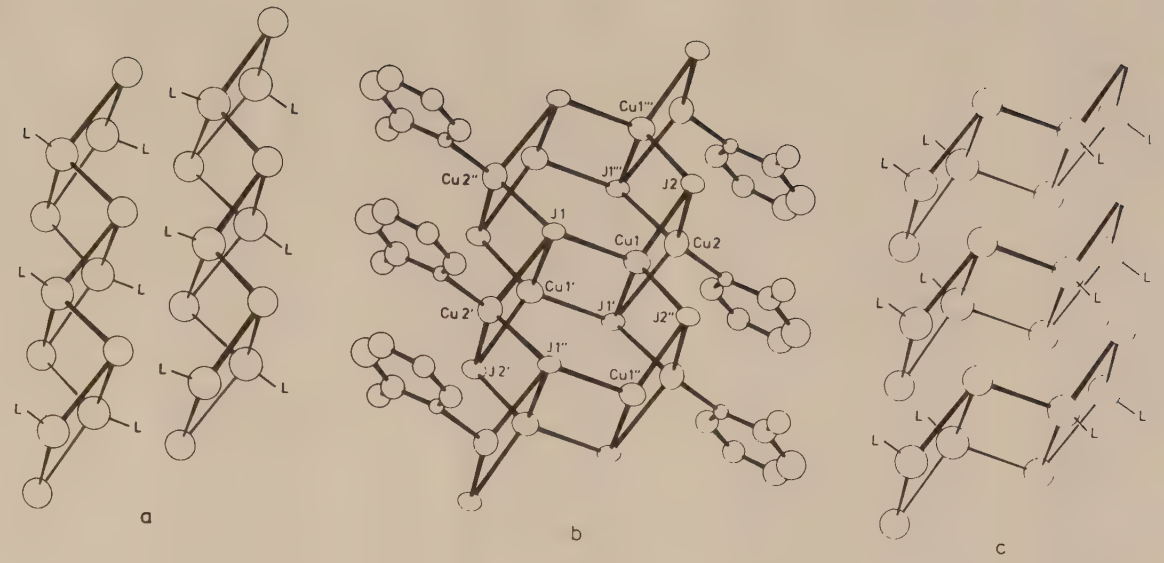


Abb. 10 Geometrischer Zusammenhang zwischen der Struktur des $(CuI)_2 \cdot pic$ (b) und der Einfachbandstruktur (a) sowie der sesselförmigen Struktur (c).
Vergleiche hierzu die stereoskopische Darstellung der Struktur von $(CuI)_2 \cdot 2,4\text{-lut}$ in Abbildung 11.

angeordnet sind. Dadurch wird für die Picolin-Liganden eine sterisch günstige trans-Anordnung erreicht, während bei einer der Zinkblendestruktur analogen Verknüpfung eine polare Bandstruktur resultieren würde.

Die Cu-Atome sind im $(CuI)_2 \cdot pic$ tetraedrisch koordiniert, und zwar hat das Atom Cu1 vier I-Atome im Abstand 263 bis 266 pm (Tabelle 13) als nächste Nachbarn, während Cu2 von einer Lewis-Base und drei I-Atomen (Abstand 261 bis 277 pm) umgeben ist. Die mittleren Cu-I-Abstände zum Atom Cu1 betragen 265 pm. Sie sind damit etwa gleichlang wie im reinen CuI und entsprechen kovalenten Einfachbindungen. Im Falle des Atoms Cu2 sind die I-Atome teilweise etwas weiter entfernt.

Das Atom I2 ist an drei Cu-Atome gebunden. Es kann in erster Näherung eine sp^3-Hybridisierung angenommen werden, bei der das I-Atom noch ein freies Elektronenpaar besitzt, das radial vom Zentrum der Doppelbandstruktur weggerichtet ist. Das Atom I1 weist eine ungewöhnliche Koordination auf. Es hat vier Cu-Atome als nächste Nachbarn, die eine trigonale Pyramide bilden. Das Iodatom befindet sich jedoch außerhalb dieser Pyramide, und zwar 97 pm oberhalb der Basisfläche.

Wie in den anderen bezüglich ihrer Kristallstruktur untersuchten Cu(I)halogenid-Lewisbase-Addukten treten auch im $(CuI)_2 \cdot pic$ kurze Cu-Cu-Abstände auf. Der kürzeste Cu-Cu-Kontakt beträgt 282 pm (Tabelle 13).

7.1 Darstellung und Eigenschaften von $(CuI)_2 \cdot$2,4-Lutidin

Die Darstellung erfolgt analog zur entsprechenden Verbindung $(CuI)_2 \cdot$pic. Im Unterschied zum blau lumineszierenden Addukt (Kapitel 2.1) wird eine gesättigte Cu(I)I-Lösung in Acetonitril verwendet. Die Base, in niederer Konzentration in Ethanol gelöst, wird langsam unter Rühren zugetropft. Bei Beginn der Fällung wird die Zugabe beendet und das Reaktionsgemisch noch etwa zwei Stunden bei 50 °C gehalten. Dabei bilden sich lange, farblose, sehr feine Nadeln, die im UV-Licht eine rote Lumineszenz zeigen. In der Mutterlauge tritt nach einiger Zeit Zersetzung ein, das Produkt wird deshalb nach Ende der Kristallisation abgefrittet und vorsichtig mit warmem Ethanol gewaschen.

Gegenüber der 1:1 Verbindung ist $(CuI)_2 \cdot$2,4-lut bemerkenswert stabil. Wie auch $(CuI)_2 \cdot$pic, kann der Komplex mehrere Wochen an Luft und bei Raumtemperatur aufbewahrt werden.

7.2 Kristalldaten und Strukturbestimmung von $(CuI)_2 \cdot$2,4-Lutidin

Die Kristalle von $(CuI)_2 \cdot$2,4-lut besitzen eine ausgeprägte Neigung zur Zwillinsbildung. Für die röntgenographischen Untersuchungen diente ein nach langem Suchen gefundener nadelförmiger Einkristall der Abmessungen 0.7 x 0.02 x 0.02 mm. Die Gitterkonstanten der Verbindung wurden auf dem Automatischen Einkristalldiffraktometer anhand von 25 genau vermessenen Reflexen hoher Beugungswinkel mit einer Ausgleichsrechnung bestimmt (Tabelle 14). Die gefundenen systematischen Auslöschungen

$$h0l \quad \text{vorhanden für} \quad h+l = 2n$$
$$0k0 \quad \text{vorhanden für} \quad k = 2n$$

führten auf die Raumgruppe $P2_1/n$.

Die Registrierung der Intensitäten erfolgte mit monochromatischer MoK_α -Strahlung und ω/θ scan im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3^o$ bis 27^o. Von 2808 erfassten Reflexen verblieben nach der Mittelung 1439 symmetrieunabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$.

Die Struktur wurde mit den Direkten Methoden (SHELX) gelöst und mit isotropen Temperaturfaktoren bis zu einem Gütefaktor von R = 0,094 verfeinert. Die Einführung anisotroper Temperaturparameter für die I- und Cu-Atome verbesserte den R-Wert auf 0,081 . Nach der Einbeziehung der berechneten Wasserstoffpositionen, denen ein gemeinsamer, isotroper Temperaturfaktor zugeordnet wurde, konvergierte der R-Wert auf 0,080.

Das Ergebnis der Strukturbestimmung ist in Form der Ortskoordinaten und Temperaturparameter in den Tabellen 15 und 16 zusammengestellt. Die Atombezeichnungen wurden identisch mit denen von $(CuI)_2 \cdot pic$ gewählt. Tabelle 17 enthält die Abstände und Winkel. Eine Liste mit den $F_o - F_c$ - Werten befindet sich in der Anlage zu dieser Arbeit.

Tab. 14 Kristalldaten von $(CuI)_2 \cdot$ 2,4-Lutidin

Formel	$Cu_2I_2 \cdot NC_7H_9$
Molmasse	488.04
Kristallklasse	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	
	a = 421.7 ± 0.3 pm
	b = 1213.1 ± 0.4 pm
	c = 2119.4 ± 0.6 pm
	ß = 94.90 ± 0.04°
Formeleinheiten	Z = 4
Zellvolumen	V = 1080.2 $10^6 pm^3$
Dichte	ρ_x = 3.001 $g \cdot cm^{-3}$

Tab. 15 Ortsparameter und isotrope Temperaturfaktoren U [$10^{-2} pm^2$] von $(CuI)_2 \cdot$ 2,4-Lutidin. Die Lagen der H-Atome sind berechnet (C-H-Abstand = 108 pm, U = 800 pm^2). Die Bezeichnungen der Atome sind gleich gewählt wie in $(CuI)_2 \cdot$pic (siehe Abbildungen 9 und 10).

Atom	x	y	z	U
I1	0.4529(4)	-0.1762(1)	0.9897(1)	1.8(1)
I2	0.9103(4)	0.0237(1)	0.8525(1)	1.9(1)
Cu1	0.4407(9)	0.0127(3)	0.9264(2)	2.5(2)
Cu2	1.0381(10)	0.1930(3)	0.9270(2)	2.8(2)
N	1.007(5)	0.352(2)	0.894(1)	3.6(6)

Tab. 15 Fortsetzung

Atom	x	y	z	U
C1	1.095(7)	0.388(2)	0.841(1)	5.6(9)
C2	1.069(7)	0.496(2)	0.822(1)	4.6(8)
C3	0.899(8)	0.569(2)	0.855(2)	5.0(9)
C4	0.795(7)	0.531(2)	0.913(1)	4.5(8)
C5	0.853(9)	0.425(2)	0.929(1)	6.5(11)
C6	1.273(9)	0.309(2)	0.801(1)	6.6(11)
C7	0.872(8)	0.689(2)	0.835(1)	6.6(11)
H2	1.162	0.523	0.779	8.0
H4	0.681	0.586	0.944	8.0
H5	0.760	0.396	0.972	8.0
H61	1.395	0.345	0.763	8.0
H62	1.428	0.251	0.827	8.0
H63	1.061	0.267	0.781	8.0
H71	0.625	0.710	0.838	8.0
H72	1.021	0.748	0.862	8.0
H73	0.930	0.689	0.787	8.0

Tab. 16 Anisotrope Temperaturparameter U_{ij} für $(CuI)_2 \cdot 2,4$-lut. Die U_{ij} (pm^2) sind mit 10^{-2} multipliziert und entsprechen dem Ansatz von Tabelle 3.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
I1	3.5(1)	3.4(1)	3.7(1)	0.0(1)	0.2(1)	0.4(1)
I2	3.5(1)	3.9(1)	3.7(1)	0.0(1)	0.1(1)	0.1(1)
Cu1	4.2(2)	4.8(2)	5.4(2)	0.5(2)	-0.1(2)	-0.1(2)
Cu2	7.2(3)	3.5(2)	4.9(2)	0.9(2)	-0.1(2)	0.7(2)

Tab. 17 Abstände und Winkel in $(CuI)_2 \cdot$2,4-Lutidin (SHELX)

Abstände in pm (σ)			
Cu1 - I1	265.4(4)	Cu2 - I1'	284.1(4)
Cu1 - I2	263.1(4)	Cu2 - I1'''	266.8(4)
Cu1 - I1'	267.4(4)	Cu2 - I2	261.9(4)
Cu1 - I2''	262.2(4)	Cu2 - N	204.5(18)
I1 - Cu1	265.4(4)	I2 - Cu1	263.1(4)
I1 - Cu1'	267.4(4)	I2 - Cu1'''	262.2(4)
I1 - Cu2'	284.1(4)	I2 - Cu2	261.9(4)
I1 - Cu2''	266.8(4)		
Cu2 - Cu1'''	276.9(5)	I2 - I1'''	450.4
Cu1 - Cu1'	313.3	I1 - I1'	431.0
Cu1 - Cu2	336.6	I2 - I1'	422.2
N - C1	129(3)		
C1 - C2	137(4)		
C2 - C3	137(4)		
C3 - C4	142(4)		
C4 - C5	134(4)		
C5 - N	136(4)		
C1 - C6	152(4)		
C3 - C7	151(3)		

Winkel in Grad (σ)			
I2 - Cu1 - I1'	105.4(1)	I2 - Cu2 - N	121.8(5)
I1 - Cu1 - I2	111.2(1)	I2 - Cu2 - I1'	101.2(1)
I1 - Cu1 - I2''	108.9(1)	N - Cu2 - I1'''	108.8(5)
I1 - Cu1 - I1'	108.0(1)	I2 - Cu2 - I1'''	116.8(1)
I1'- Cu1 - I2''	116.5(1)	I1'- Cu2 - I1'''	99.9(1)
I2 - Cu1 - I2''	106.8(1)	N - Cu2 - I1'	104.6(5)

7.3 Diskussion der Struktur von $(CuI)_2 \cdot$ 2,4-Lutidin

$(CuI)_2 \cdot$ 2,4-lut bildet eine Doppelbandstruktur wie $(CuI)_2 \cdot$pic. Bemerkenswertes Ergebnis der Strukturbestimmung ist der vergleichsweise kurze Cu-Cu-Abstand von 277 pm. Im Vergleich zu $(CuI)_2 \cdot$pic führt die elektronenschiebende Wirkung einer zusätzlichen Methylgruppe offenbar zu einer weiteren Verkürzung des Cu-Cu-Abstands um 6 pm.

Die mittleren Cu-I-Abstände zum Atom Cu1 betragen wie auch in $(CuI)_2 \cdot$pic 265 pm. Im Falle des Atoms Cu2 ist der Abstand Cu2-I1' mit 284.1 pm jedoch deutlich länger als es einer kovalenten Einfachbindung entspricht. Im $(CuI)_2 \cdot$pic beträgt dieser Abstand 275.3 pm. Eine Zunahme der Cu-Cu-Wechselwirkung bedingt offenbar eine Schwächung der Cu-I-Bindung.

Die weiteren Abstände zeigen keine nennenswerten Unterschiede zu $(CuI)_2 \cdot$pic. Da die Doppelbandstruktur bereits ausführlich bei letzterem Komplex beschrieben wurde, wird zur weiteren Diskussion auf das Kapitel 6.3 verwiesen. Die Atombezeichnungen sind identisch mit denen von $(CuI)_2 \cdot$pic. Abbildung 11 enthält eine stereoskopische Darstellung der Doppelbandstruktur von $(CuI)_2 \cdot$ 2,4-Lutidin.

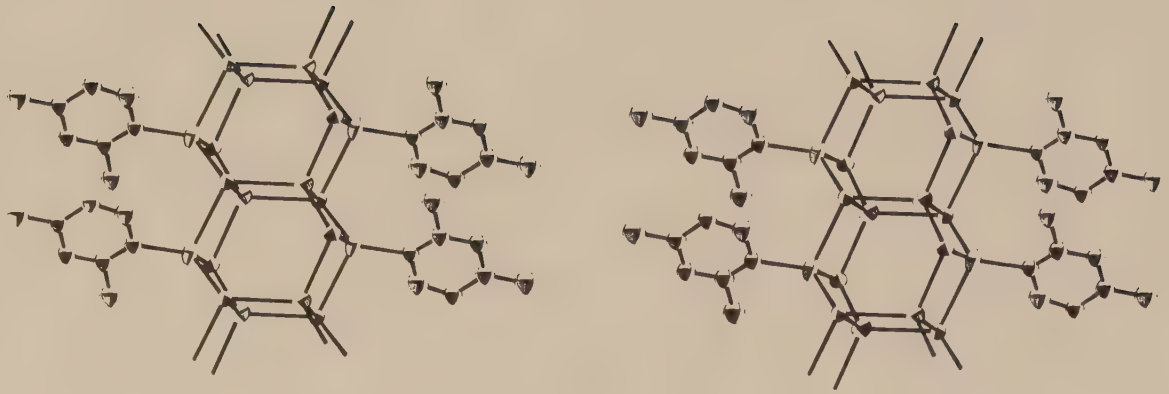


Abb. 11 Stereoskopische Darstellung der Doppelbandstruktur von $(CuI)_2 \cdot 2,4$-Lutidin

8. FIR-Spektren der Verbindungen $(CuI)_2 \cdot L$

In der Doppelbandstruktur der 2:1 Addukte lassen sich die Cu-Atome aufgrund ihrer Koordinationen (CuX_4) und (CuX_3L) unterscheiden. In den Schwingungsspektren sollte sich dies durch eine Aufspaltung der Cu-I-Schwingungen bemerkbar machen. Tatsächlich beobachtet man bei der breiten Bande der Cu-I-Schwingungen eine Aufspaltung bzw. eine Schulter.

Im FIR-Spektrum des $(CuI)_2 \cdot$pic (Abbildung 12) absorbiert die Cu-I-Schwingung bei 118 cm^{-1}, eine weitere Bande ist bei 135 cm^{-1} zu erkennen. Die Frequenz bei 77 cm^{-1} ist einer Gerüstschwingung des Liganden zuzuordnen.
Im Schwingungsspektrum des $(CuI)_2 \cdot$ 2,4-lutidin ist die breite Bande der Cu-I-Schwingung ebenfalls von einer Schulter bei ca. 135 cm^{-1} begleitet. Zusätzlich läßt sich eine Aufspaltung zu niedereren Frequenzen erkennen. Interessant ist ein Vergleich mit den Spektren der 1:1 Addukte in der Bandstruktur. In letzteren ist eine weitere sehr starke Absorption bei 85 - 88 cm^{-1} zu beobachten, die bei den 2:1 Addukten völlig fehlt.

Die anderen Banden lassen sich den Ligandschwingungen der Pyridinbasen zuordnen[55-57]. In diesem Zusammenhang wurde auch untersucht, ob sich die "out of plane"-C-H-Deformationsschwingung durch Komplexbildung verschiebt. Manche Autoren[60-62] nehmen einen Anstieg dieser Schwingungsfrequenz als Hinweis auf eine Zunahme der Metall-Stickstoff-Bindungsstärke. Im reinen 2,4-Lutidin liegt diese C-H-Deformationsschwingung bei 817 cm^{-1} [60]. Im IR-Spektrum (nicht abgebildet) von $(CuI)_2 \cdot$2,4-lut ist jedoch keine Verschiebung zu erkennen.

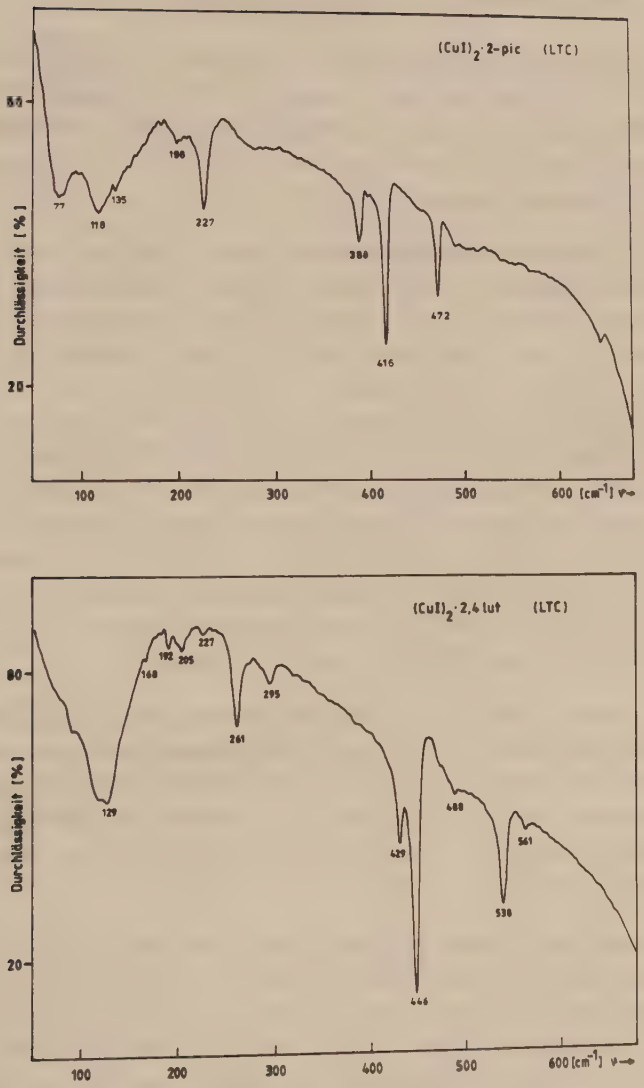


Abb. 12 FIR-Spektren der 2:1 Addukte $(CuI)_2$·pic und $(CuI)_2$·2,4-lut.

9. Lumineszenzspektren der Verbindungen $(CuI)_2 \cdot L$

Das Lumineszenzverhalten der 2:1 Addukte $(CuI)_2 \cdot L$ wird von EITEL[40] ausführlich beschrieben. Um die Zusammenhänge zwischen Struktur, Metall-Metall-Abstand und optischen Eigenschaften zu zeigen, werden die Spektren an dieser Stelle nochmals kurz erläutert.

Die Lumineszenzeigenschaften dieser Komplexe sind stark temperaturabhängig (Abbildung 13). Die Verbindungen leuchten bei tiefen Temperaturen intensiv blau, während bei Raumtemperatur eine rote Farbe auftritt. Der Vorgang ist reversibel. Die blaue Emission wird - wie in den entsprechenden 1:1 Addukten - einem d-π^*-Übergang zwischen dem höchsten besetzten 3d-Orbital des Cu(I) und dem niedrigsten antibindenden π^*-Orbital der Pyridinbase zugeordnet. Die langwellige R-Lumineszenz wird einem d^{10}-d^9s^1-Elektronenübergang zugeordnet. Das Maximum dieser R-Bande verschiebt sich mit zunehmender Substitution der Base zu kleineren Wellenzahlen. Eine Erklärung für diesen Einfluß kann jedoch nicht gegeben werden.

An dieser Stelle sei nochmals betont, daß diese Lumineszenzerscheinungen bisher rein phänomenologisch betrachtet wurden. Von OELKRUG et al.[13,39,40] wurde erstmals eine Interpretation und quantitative Erfassung dieser Eigenschaften versucht, diese Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen.

In der vorliegenden Arbeit kann aber durch die Strukturuntersuchungen gezeigt werden, daß das Auftreten der Lumineszenz stets verbunden ist mit relativ kurzen Metall-Metall-Kontakten. Damit ist es denkbar, aus den spektroskopischen Daten Rückschlüsse auf eine Metall-Metall-Wechselwirkung zu ziehen. Im Falle der B-Bande ist eine quantitative Korrelation teilweise noch widersprüchlich (Kap.4), eine eindeutige Interpretation wird erst durch weitere Strukturanalysen möglich sein. Im Falle des d^{10}-d^9s^1-Übergangs (R-Bande) ist obige Erwartung aber offenbar erfüllt. Im folgenden Kapitel wird dieser Sachverhalt diskutiert.

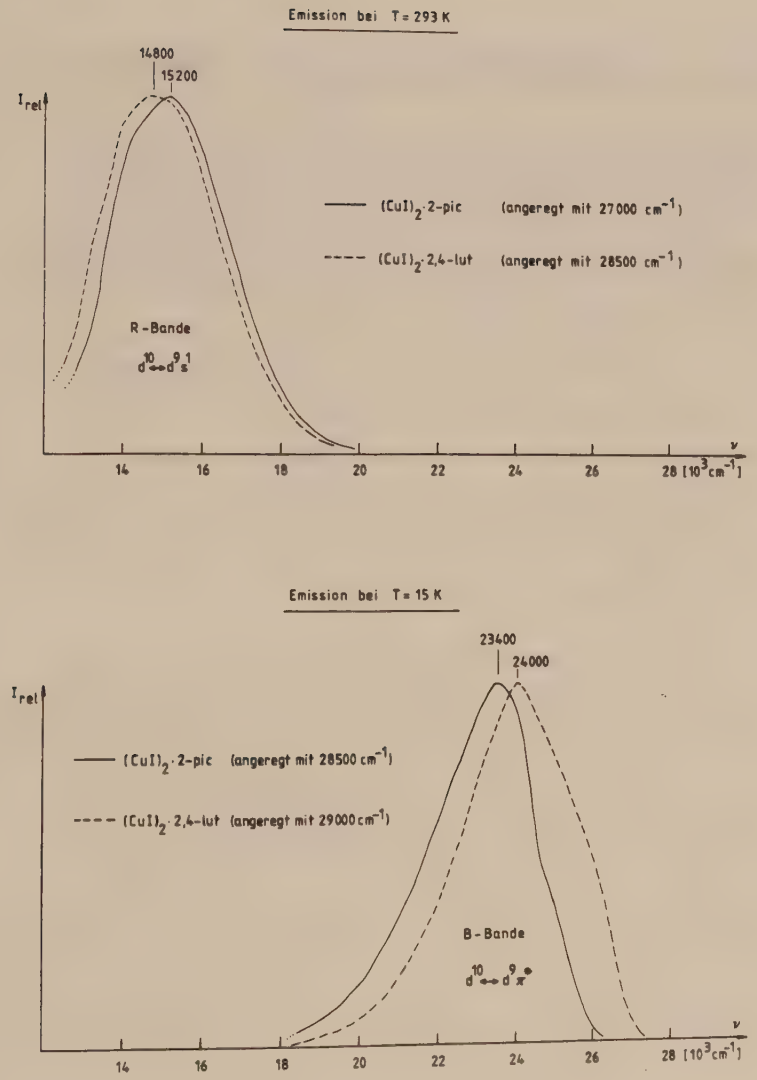


Abb. 13 Emissionsspektren der 2:1 Addukte $(CuI)_2 \cdot$pic und $(CuI)_2 \cdot$2,4-lut bei T = 293K (oben) und T = 15K

10. Vergleichende Betrachtungen der 2:1 Addukte $(CuI)_2 \cdot L$

Wie die Strukturbestimmung der Komplexe $(CuI)_2 \cdot$pic und $(CuI)_2 \cdot$2,4-lut zeigt, besitzen diese Verbindungen zweierlei Lumineszenzzentren mit den Koordinationen (CuX_4) und (CuX_3L). Das Auftreten dualer Lumineszenz ist vermutlich auf diese unterschiedliche Umgebung der Cu-Atome zurückzuführen.

Von HARDT[38] wird ein bei Raumtemperatur hellrot lumineszierender Komplex der Stöchiometrie CuI·pic beschrieben, der bei 77 K eine tiefblaue Lumineszenz zeigt. Auch im Falle der Verbindungen mit 2,4-Lutidin berichtet er von einem lumineszenzthermochromen Komplex der Zusammensetzung CuI·2,4-lut, der bei Tieftemperatur von ocker nach blau umschlägt.

Unsere Untersuchungen beweisen, daß obiger Autor offenbar keine reinen Substanzen vorliegen hatte, da es sich bei den lumineszenzthermochromen Verbindungen nicht um 1:1 Addukte, sondern um die 2:1 Addukte $(CuI)_2 \cdot L$ handelt. Im Gegensatz zu HARDT fanden wir bei den 1:1 Addukten mit methylsubstituierten Pyridinbasen das Phänomen der LTC ausschließlich bei den tetrameren Komplexen $(CuI \cdot py)_4$ und $(CuI \cdot 3\text{-pic})_4$, die in der Kubanstruktur vorliegen[13,40]. Wenn in der Literatur häufiger über lumineszenzthermochrome Verbindungen berichtet wird, handelt es sich in Wirklichkeit um 2:1 Addukte. Die von HARDT getroffene Unterscheidung der Lumineszenzfarben in hellrot und ocker ist außerdem sehr eigenartig; eine solche Beschreibung ist pysikalisch nicht sinnvoll und sollte sich daher auf die reinen Spektralfarben beschränken. Wie unsere Lumineszenzmessungen zeigen, liegen die entsprechenden Maxima auch sehr nahe zusammen.

Interessanter Aspekt der Verbindungen $(CuI)_2 \cdot L$ ist, daß beim Übergang von 2-Picolin zu 2,4-Lutidin der Cu-Cu-Abstand um 6 pm abnimmt. Im gleichen Sinne ist eine Verschiebung der R-Bande (Abbildung 13) zu kleineren Wellenzahlen zu beobachten. Offensichtlich wird durch den elektronischen Einfluß des Liganden der d^{10}-d^9s^1-Übergang im Cu(I) erleichtert. Aus dieser Zunahme des s-Charakters resultiert eine Zunahme der bindenden Wechselwirkung.
Eine detaillierte Modellvorstellung wird jedoch erst durch weitere Strukturbestimmungen möglich sein.

11. Weitere Modifikationen im System CuI/Picolin

Durch Variation der allgemeinen Darstellungsmethoden für Cu(I)-Komplexe[35] wurden außer den in den vorhergehenden Kapiteln charakterisierten Verbindungen in der Band- und Doppelbandstruktur noch drei weitere Modifikationen gefunden. Eine Unterscheidung zwischen den fünf Phasen kann zum Teil aufgrund der unterschiedlichen Kristallform und eindeutig aufgrund der Lumineszenzeigenschaften getroffen werden. Abbildung 14 enthält die Emissionsspektren der fünf Modifikationen im System CuI/Picolin.

Die bei Raumtemperatur rot lumineszierende Phase zeigt als einzige Lumineszenzthermochromie (LTC). Sie kristallisiert in Nadeln von sehr kleinem Querschnitt und ist im Unterschied zu den anderen Phasen auch unter Normalbedingungen stabil. Sie liegt als 2:1 Addukt $(CuI)_2 \cdot pic$ vor und bildet die beschriebene Doppelbandstruktur aus. Die blau lumineszierende Phase bildet ebenfalls nadelförmige Kristalle und besitzt die Einfachbandstruktur. Die Modifikation mit grüner Lumineszenz kristallisiert in kompakten, nahezu isometrischen Kristallen. Ihre Gitterkonstanten wurden bestimmt. Da sich die Verbindung im Röntgenstrahl rasch zu einer amorphen Mase zersetzt, gelang jedoch keine vollständige Aufklärung ihrer Struktur. Von den weiteren Phasen konnten bisher keine Einkristalle erhalten werden. Die spektralen Lagen ihrer Lumineszenzmaxima erlauben aber Rückschlüsse auf die Strukturen. Eine Emission im gelben Spektralbereich ist nur von der tetrameren kubanartigen Modifikation von $(CuI \cdot py)_4$ bekannt. Daher ist es naheliegend, daß auch die gelbe Modifikation von CuI·pic in dieser Kubanstruktur kristallisiert. Eine Lumineszenz im Blauen wird nur bei der Bandstruktur und bei Dimeren beobachtet. Die hellblau lumineszierende Modifikation sollte also wie auch CuI·2,6-lut

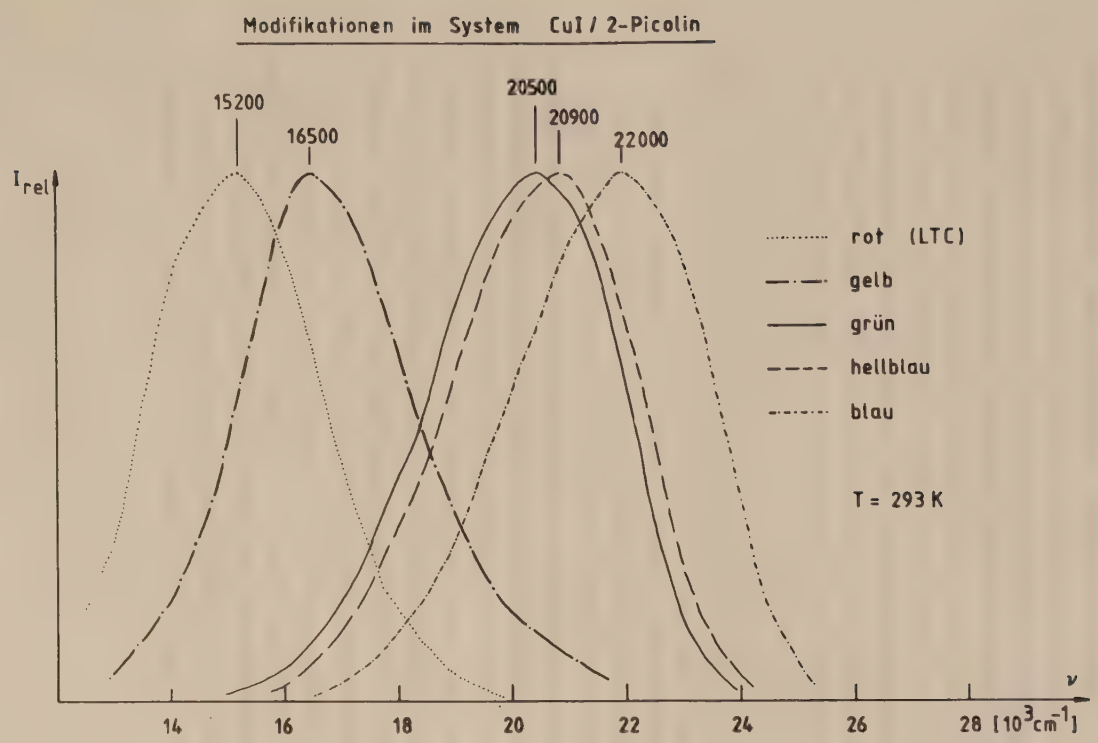


Abb. 14 Emissionsspektren der fünf Modifikationen im System CuI/Picolin

in dimeren Einheiten vorliegen. Offen bleibt dann nur die Frage nach der Struktur der grün lumineszierenden Phase. Im Fall von CuI·2,4,6-col beobachtet man keine Lumineszenz, eine Kettenstruktur wie in dieser Verbindung kann daher vermutlich ausgeschlossen werden. Als weitere Strukturvariante wird die Sesselstruktur vorgeschlagen, die seither allerdings nur bei den Phosphinkomplexen bekannt ist.

Die Strukturtypen Kette, Dimere, Kuban, Sessel, Band und Doppelband wurden bisher nur mit jeweils verschiedenen Basen ausgebildet. Erstmals wurde eine Band-Kuban-Strukturisomerie im System CuI/Pyridin beobachtet[13]. Durch das Auftreten von fünf Modifikationen wird nun bewiesen, daß die einzelnen Strukturvarianten auch mit einer Base verwirklicht werden können. Die Vorstellung, daß die Art der Stickstoffbase entscheidend für die Struktur ist, muß daher korrigiert werden.

Als wichtige Folgerung daraus sollten auch in Addukten von CuI mit Pyridin und seinen weiteren methylsubstituierten Derivaten noch weitere Modifikationen gefunden werden. Schließlich gibt es im Falle von Pyridin selbst keine Gründe, warum CuI·py nicht auch in den anderen Strukturvarianten kristallisiert, zumindest die Ausbildung einer Doppelbandstruktur sollte möglich sein.

In den folgenden Kapiteln werden Darstellung und Eigenschaften der drei weiteren Modifikationen im System CuI/Picolin ausführlich beschrieben.

11.1 Darstellung und Eigenschaften der gelb lumineszierenden Modifikation von CuI·pic

Die Darstellung erfolgt bei 0 °C durch Umsetzung einer gesättigten Lösung von CuI in Acetonitril mit der Base. Entscheidend ist dabei, daß die Base nur mit wenigen Tropfen Ethanol versetzt wird. Nach dem Abdekantieren wird mit wenig Ether gewaschen und zum Trocknen der Ether im Stickstoffstrom wieder abgeblasen. Es darf nicht evakuiert werden, da das Produkt sonst mit dem 2:1 Addukt verunreinigt ist.

Von DE AHNA[38] werden ebenfalls gelb lumineszierende Komplexe beschrieben und die Stöchiometrie $CuX \cdot L_3$ angenommen. Nach der Elementaranalyse handelt es sich bei unserer Verbindung jedoch um ein 1:1 Addukt CuI·pic .

Das Produkt ist ein weißes Pulver. Im Vakuum ist es instabil, unter Normaldruck kann es jedoch mehrere Wochen ohne merkliche Zersetzung aufbewahrt werden. Oberhalb Raumtemperatur und im Röntgenstrahl tritt schnelle Zersetzung zu CuI ein.

Eine gelbe Lumineszenz ist bisher nur bei der tetrameren kubanartigen Modifikation von $(CuI \cdot py)_4$[13] zu beobachten. Es ist daher naheliegend, daß auch vorliegende Phase in dieser Struktur kristallisiert. Allerdings zeigt $(CuI \cdot py)_4$ bei tiefer Temperatur zusätzlich eine blaue Lumineszenz, dieses Phänomen ist im gelben CuI·pic nicht vorhanden. Eine Strukturbestimmung ist daher auch von theoretischem Interesse, jedoch konnten Einkristalle dieser Verbindung nicht erhalten werden.

11.2 Darstellung, Eigenschaften und Gitterkonstanten der grün lumineszierenden Modifikation von CuI·pic

Bei der Synthese dieser Modifikation werden die Komponenten in stark verdünnten Lösungen miteinander umgesetzt. Die noch klare Reaktionslösung wird in den Kühlschrank gestellt, wobei sich im Verlauf von einigen Tagen kompakte Einkristalle bilden. Nach dem Abdekantieren wird vorsichtig mit kaltem Ethanol gewaschen. Ein vollständiges Trocknen der Substanz ist nicht möglich. Beim Waschen mit leichtflüchtigen Lösungsmitteln wie Ether oder Aceton zersetzt sich die Verbindung ebenso wie beim Trocknen im Vakuum. Eine Elementaranalyse kann daher nicht durchgeführt werden. An Luft wandeln sich die durchsichtigen, farblosen Kristalle innerhalb eines Tages in eine weiße Masse um, die Eigenschaften der Lumineszenz gehen dabei verloren. Unter Schutzgas bei Raumtemperatur tritt diese Zersetzung erst nach mehreren Tagen auf.

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurde ein Kristall direkt der Mutterlauge entnommen und unter Stickstoffatmosphäre in ein Markröhrchen abgefüllt. Die Abmessungen der Elementarzelle wurden auf dem Automatischen Einkristalldiffraktometer anhand von 25 genau zentrierten Reflexen hoher Beugungswinkel bestimmt. Die gefundene trikline Zelle besitzt die Gitterkonstanten

a = 944.7 ± 0.2 pm	α = 104.66 ± 0.04°
b = 967.5 ± 0.8 pm	β = 98.58 ± 0.02°
c = 1279.4 ± 0.4 pm	γ = 105.60 ± 0.04°

Das Zellvolumen beträgt 1059.6 $10^6 pm^3$. Da sich die Verbindung im Röntgenstrahl rasch zersetzte, konnten die gemessenen Reflexintensitäten nicht zur Bestimmung der

Struktur verwendet werden. Die Kristalle sind stark verzwillingt, für weitere Versuche wurden bisher keine geeigneten Einkristalle mehr gefunden.
Das Volumen der Elementarzelle dieser Verbindung ist ähnlich dem von $(CuI)_2 \cdot pic$ (997.8 $10^6 pm^3$), vielleicht existiert auch bei den 2:1 Addukten eine weitere Strukturvariante. Die kompakte Form der Einkristalle ist gleich der, wie sie von $(CuI \cdot py)_4$ ausgebildet wird. Eine Kubanstruktur kann auch in Anbetracht der Gitterkonstanten nicht ausgeschlossen werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Sesselstruktur, die bisher bei Addukten mit Stickstoffbasen aber nicht beobachtet wurde.

11.3 Darstellung und Eigenschaften der hellblau lumineszierenden Modifikation von CuI·pic

Bei der Darstellung dieser Modifikation sollte die Reaktionstemperatur -30 °C nicht überschreiten. Zu einer gesättigten CuI-Lösung in Acetonitril/Ethanol wird die Base bis zur Stöchiometrie 1:1 langsam zugetropft. Gegen Ende der Zugabe bildet sich ein mikrokristalliner Niederschlag, der sofort aufgearbeitet wird. Es wird mit kaltem Ether gewaschen und anschließend kurz im Vakuum getrocknet. Die Verbindung muß im Kühlschrank aufbewahrt werden. Bei Raumtemperatur ist sie nach ca. fünf Stunden weitgehend zu CuI zersetzt. Die Elementaranalyse zeigt die Zusammensetzung CuI·pic.

Aufgrund der Lumineszenz im blauen Spektralbereich ist zu erwarten, daß diese Modifikation dimere Einheiten wie CuI·2,6-Lutidin [12] bildet, auch letztere Verbindung emittiert in diesem Bereich.

B UMSETZUNGEN VON SILBER(I)IODID MIT LEWIS-BASEN

1. Allgemeine Betrachtungen

Von den Elementen der ersten Nebengruppe des Periodensystems zeigt Silber ein abweichendes chemisches und kristallchemisches Verhalten. Während Cu(I) und Au(I) kovalente Bindungen bevorzugen, bildet Ag(I) meist Bindungen mit einem hohen ionischen Anteil aus. Interessant ist, daß Komplexe AgX·L existieren, die zu denen von CuX·L isostrukturell sind. So liegen die Komplexe mit Phosphinliganden $AgX{\cdot}PR_3$ (X = Cl,Br,I und R = $-C_6H_5$,$-C_2H_5$)[20-25] wie auch $(CuI{\cdot}py)_4$ in der Kubanstruktur vor. Bei $AgI{\cdot}PPh_3$ wurde eine Kuban-Sessel-Strukturisomerie gefunden[23]. In den Phosphin-Komplexen werden stets relativ lange Ag-Ag-Abstände beobachtet, die deutlich länger sind als im Metall (288 pm). Dagegen findet man bei den Addukten mit Stickstoffbasen kurze Ag-Ag-Kontakte bis zu 294 pm (AgI·Piperazin[63]). AgI·Piperidin[64] kristallisiert in einer stark verzerrten Kubanstruktur, hingegen werden von den Addukten mit Piperazin und Morpholin[65] Bandstrukturen ausgebildet. Der ionische Charakter dieser Verbindungen kommt darin zum Ausdruck, daß die Abstände Ag-X und Ag-N deutlich länger sind als es den kovalenten Einfachbindungen entspricht.

Verbindungen mit aromatischen Stickstoffbasen sind bisher in ihrer Struktur unbekannt. Ein Grund dafür ist sicher in der Lichtempfindlichkeit zu suchen, wodurch die Untersuchungsmöglichkeiten stark eingeschränkt sind. Addukte mit aliphatischen Stickstoffbasen sind wesentlich stabiler, solche mit Phosphinliganden im Tageslicht völlig beständig. Ziel der Umsetzungen war, im Vergleich zu den Cu(I)- und Au(I)-Komplexen das chemische und strukturchemische Verhalten von Silber(I) zu untersuchen. Leider konnten keine geeigneten Einkristalle erhalten werden, die Charakteri-

sierung dieser Verbindungsklasse gelang nur schwingungsspektroskopisch am Beispiel von AgI·2,6-Lutidin.

Bemerkenswert ist, daß die Silberkomplexe keine Lumineszenzerscheinungen zeigen. Im Einklang mit ihrem ionischen Charakter ist die Termdifferenz $4d^{10}$-$4d^{9}s^{1}$ mit 39200 cm^{-1} sehr groß (Abbildung 26) und ein Übergang nicht mehr im UV anregbar.

2. Darstellung und Eigenschaften der Addukte AgI·L

Die Komplexe AgX·L (L=Stickstoffbase) erhält man durch direkte Umsetzung von Silber(I)iodid mit der Base. Die entstehenden Produkte sind in der Wärme in einem Überschuß der Base löslich. Addukte mit aliphatischen Basen lassen sich auch aus wässrigem Milieu mit AgI/KI-Lösung darstellen. Die Verbindungen bilden weiße mikrokristalline Pulver, die sehr luftbeständig sind. Die Komplexe mit Pyridinbasen sind als Festkörper jedoch äußerst lichtempfindlich und zersetzen sich innerhalb weniger Minuten zu AgI, mit aliphatischen Basen wie Piperidin oder Piperazin ist diese schnelle Zersetzung dagegen nicht zu beobachten. Leider wurden keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten.

3. FIR - Spektrum von AgI·2,6-Lutidin

Die Verbindung von AgI mit 2,6-Lutidin ist im Vergleich zu anderen Addukten mit Pyridinbasen relativ beständig. Abbildung 15 zeigt ihr FIR-Schwingungsspektrum. Interessant sind die Frequenzen bei 93 cm^{-1} und 115 cm^{-1}, die zweifellos Ag-I-Schwingungen zugeordnet werden können. Ein Vergleich mit den Spektren der 1:1-Addukte CuI·L legt die Vermutung nahe, daß auch die vorliegende Verbindung in einer Bandstruktur kristallisiert.

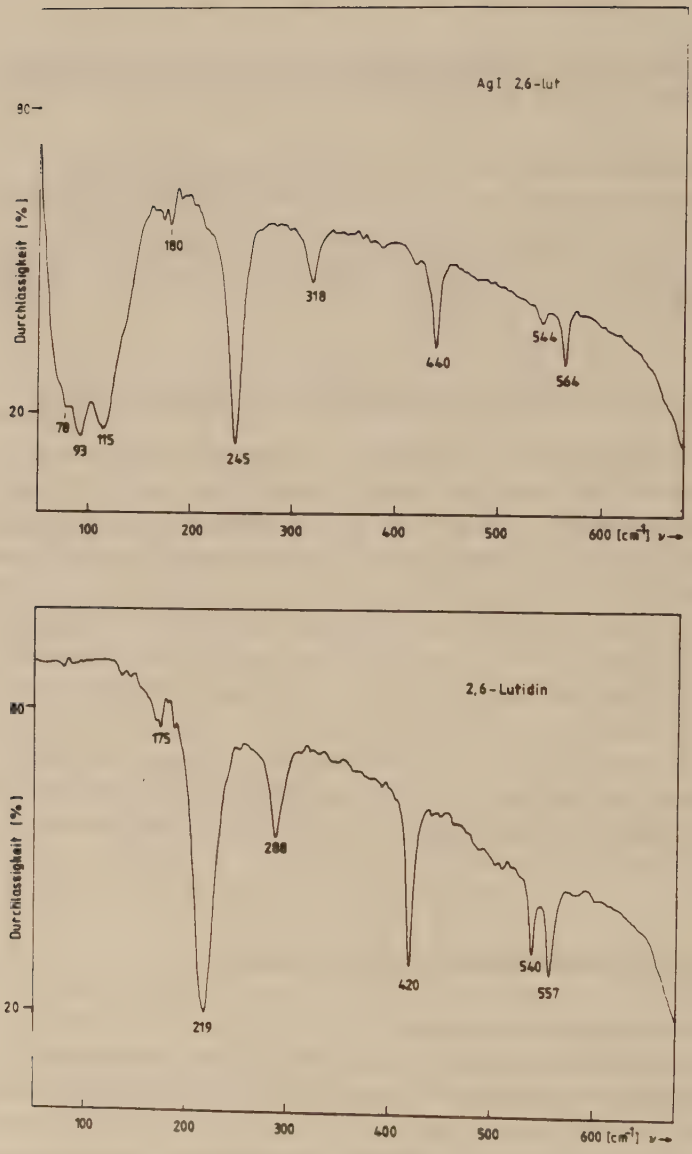


Abb. 15 FIR-Spektrum von AgI·2,6-lut (oben) und zum Vergleich das Spektrum des reinen 2,6-Lutidin

C UMSETZUNGEN VON GOLD(I)-HALOGENIDEN MIT LEWIS-BASEN

1. Darstellung und Eigenschaften der Chloride AuCl·L

Die Addukte mit Stickstoffbasen lassen sich mittels Ligandenaustausch durch direkte Umsetzung mit Gold(I)dibenzylsulfinchlorid erhalten. $AuCl \cdot SR_2$ wird in trockenem Ethanol suspendiert und die Base bei Raumtemperatur langsam unter Schutzgas zugetropft. Manchmal ist es erforderlich, zu Reaktionsbeginn leicht zu erwärmen, um die Substitution zu erreichen. Die Komplexe mit methylierten Pyridinbasen bilden weiße Pulver, die in den üblichen organischen Solventien unlöslich sind. Unter Lichteinwirkung, bei Raumtemperatur und an Luft zersetzen sich die Verbindungen jeweils unter Reduktion zu elementarem Gold innerhalb eines Tages, sie müssen daher im Schlenkrohr unter Schutzgas in der Kälte aufbewahrt werden.

2. Darstellung und Eigenschaften der Iodide AuI·L

Durch Zugabe der Base zu einer gekühlten Suspension von AuI in Toluol erhält man in quantitativer Ausbeute die Addukte AuI·L. Im Verlauf der Zugabe bildet sich kurzzeitig eine klare Lösung, aus der nach wenigen Minuten oder auch durch weiteres Zutropfen der Base das Produkt als weißes Pulver ausfällt. Die Verbindungen sind in unpolaren Solventien wie Toluol bei Raumtemperatur löslich und lassen sich durch sofortiges Abkühlen wieder ausfällen, andernfalls tritt innerhalb weniger Minuten unter Violettfärbung Zersetzung ein. Im Vergleich zu den entsprechenden Chloriden sind die Iodide wesentlich instabiler, bei ihrer Aufarbeitung darf daher die Kühlung nur kurzzeitig unterbrochen werden.

3. Darstellung und Eigenschaften von AuI·Pyridin

AuI·py wird durch direkte Umsetzung von AuI und Pyridin in Toluol erhalten und fällt zunächst als weißer Niederschlag aus. Wird die Reaktionslösung bei -30 °C aufbewahrt, bilden sich nach einigen Wochen leicht gelbliche, nadelförmige Kristalle. Wie spektroskopische Untersuchungen zeigen, sind die Kristalle mit der pulverförmigen Substanz identisch. Die Verbindung ist sehr temperaturempfindlich, bei 20 °C zersetzen sich die Kristalle bereits nach 2-3 Minuten. Das Addukt emittiert bei UV-Bestrahlung im grünen Spektralbereich.

3.1 Kristalldaten und Strukturbestimmung von AuI·Pyridin

Die geringe Stabilität des Pyridin-Addukts erschwerte das Abfüllen außerordentlich. Deswegen mußte eine Methode gefunden werden, die es erlaubt, Kristalle sehr schnell auf dem Goniometerkopf zu befestigen, wobei die einzelnen Schritte unter Schutzgas und nur kurzer Unterbrechung der Kühlung durchzuführen waren. Da unter diesen Bedingungen nicht die Zeit blieb, optimale Einkristalle auszuwählen, wurden die einzelnen Schritte mehrmals wiederholt, bis die Meßdaten zufriedenstellend waren.
Zum Befestigen des Kristalls diente ein Glasfaden, der mit Plastilin auf dem Goniometerkopf befestigt wurde. Plastilin wird unter Kühlung sehr hart, die sonst übliche Verwendung von Klebstoffen erfordert zu lange Trocknungszeiten. An der Spitze des Glasfadens wurde wenig Raupenleim aufgetragen. Mit dem so vorbereiteten Goniometerkopf ließ sich nun direkt aus dem gekühlten Glasgefäß unter Argon ein Kristall entnehmen. Darauf wurde unmittelbar mit den Messungen am Einkristalldiffraktometer im auf 170 K gekühlten Stickstoffstrom begonnen.

Die Abmessungen der Elementarzelle wurden anhand von 25 genau zentrierten Reflexen hoher Beugungswinkel ermittelt (Tabelle 18). Eine Testmessung, in der nur bestimmte Reflexe ausgewählter Zonen vermessen wurden, zeigte für $a < b < c$ die Auslöschungen

$$0kl : \quad k+l = 2n+1$$
$$h0l : \quad l+h = 2n+1$$

Daraus ergeben sich die möglichen Raumgruppen Pnn2 und Pnnm. Letztere bestätigte sich durch die Mittelung der in einem Viertel des reziproken Gitters erfassten Reflexintensitäten und die Strukturbestimmung. Mit MoK_α-Strahlung und ω/θ scan wurden 3282 Reflexe im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3^\circ$ bis 26° gemessen. Nach der üblichen LP-Korrektur verblieben 1951 Reflexe mit einer Intensität $I > 3 \cdot \sigma(I)$.

Aus einer Patterson-Synthese ergaben sich durch Auswertung der Harker-Symmetrien die Ortsparameter eines Goldatoms auf der speziellen Lage 4g, dessen erste Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate einen R-Wert von 0,46 erbrachte. Der darauffolgenden Differenz-Fourier-Synthese konnte die Lage eines weiteren Au-Atoms entnommen werden, mit dessen Hilfe sich das Modell bis zu einem R-Wert von 0,337 verfeinern ließ. Die anschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte bereits eindeutig die Lagen der noch fehlenden I-, N- und C-Atome. Mit den Ortsparametern aller Atome ergab sich ein R-Wert von 0,064. Die Umwandlung der isotropen Temperaturfaktoren in anisotrope Temperaturparameter und anschließende Verfeinerung verbesserte das Modell auf R = 0,051. Die Durchführung der Rechnung nach der Mittelung über die äquivalenten Teile des reziproken Gitters führte mit 997 symmetrieunabhängigen Reflexen auf einen Gütefaktor von 0,033. In diesem Stadium wurden die Wasserstoffpositionen berechnet, deren Einbeziehung in die Strukturfaktorrechnung den endgültigen R-Wert von 0,032 ergab.

Tab. 18 Kristalldaten von Gold(I)iodid·Pyridin

Formel	$AuI \cdot N(C_5H_5)$
Molmasse	402.97
Kristallklasse	orthorhombisch
Raumgruppe	Pnnm (Nr. 58)
Gitterkonstanten	
(bei 170 K)	a = 722.2 ± 0.3 pm
	b = 1425.0 ± 0.4 pm
	c = 1477.3 ± 0.4 pm
Formeleinheiten	Z = 8
Zellvolumen	$V = 1520.2 \cdot 10^6$ pm^3
Dichte	$\rho_x = 3.521$ g·cm^{-3}

Das Ergebnis der Strukturbestimmung ist in Form der Ortskoordinaten und Temperaturparameter der Atome in den Tabellen 19 und 20 angegeben. Eine Zusammenstellung der Abstände und Winkel findet sich in den Tabellen 21a bis 21c. Eine Gegenüberstellung der beobachteten (F_o) und berechneten (F_c) Strukturfaktoren enthält die Anlage zu dieser Arbeit. Der Berechnung liegen die Atomformfaktoren für neutrale Atome nach CROMER und MANN[54] zugrunde.

Tab. 19 Ortsparameter und isotrope Temperaturfaktoren B für AuI·py. B ist definiert für $\exp(-B \cdot \sin^2\theta/\lambda^2)$. Die Lagen der H-Atome wurden unter Annahme eines C-H-Abstands von 108 pm berechnet.

Atom	x	y	z	B [$10^4 pm^2$]
Au 1	0.1183(2)	0.2384(1)	0.0	1.73
Au 2	0.3645(2)	0.4072(1)	0.0	1.67
I 1	0.3760(3)	0.1172(1)	0.0	2.49
I 2	-0.1590(3)	0.3490(1)	0.0	2.37
N	0.361(2)	0.402(1)	0.137(1)	1.67
C 1	0.264(4)	0.465(2)	0.185(1)	2.77
C 2	0.249(4)	0.458(2)	0.281(1)	3.34
C 3	0.339(3)	0.383(2)	0.326(1)	2.92
C 4	0.423(3)	0.318(2)	0.275(1)	3.05
C 5	0.436(3)	0.329(1)	0.178(1)	2.40
H 1	0.195	0.523	0.151	5.0
H 2	0.171	0.509	0.319	5.0
H 3	0.340	0.379	0.399	5.0
H 4	0.482	0.256	0.306	5.0
H 5	0.510	0.277	0.139	5.0

Tab. 20 Anisotrope Temperaturparameter U_{ij} für AuI·py. Die Werte sind als 10^{-2}-fache in pm^2 angegeben. U_{ij} ist definiert für $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$ [66].

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Au 1	2.22(5)	2.18(4)	2.21(4)	0.29(5)	0.0	0.0
Au 2	2.18(5)	2.55(4)	1.70(4)	-0.14(5)	0.0	0.0
I 1	3.70(10)	2.65(8)	3.62(9)	1.24(9)	0.0	0.0
I 2	2.44(9)	3.28(8)	3.38(9)	0.86(8)	0.0	0.0
N	0.8(6)	3.5(7)	2.1(7)	-0.3(7)	-0.1(7)	0.3(6)
C 1	6(1)	3(1)	2(1)	1(1)	1(1)	0(1)
C 2	8(2)	5(1)	2(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
C 3	2(1)	7(1)	3(1)	0(1)	0(1)	0(1)
C 4	5(1)	5(1)	3(1)	1(1)	0(1)	1(1)
C 5	5(1)	3(1)	3(1)	1(1)	0(1)	0(1)

Tab. 21a Abstände und Winkel in AuI·py und Vergleich mit AuCl·py [8] (Standardabweichungen in Klammern).

Abstände in pm	AuI·py	AuCl·py
Au 1 - Au 2	299,0(1)	324.9(3)
Au 2 - Au 2'	329.1(1)	341.6(4)
Au 1 - X 1	253.9(1)	
Au 1 - X 2	254.8(1)	
Au 2 - N	202.0(5)	⌀ 208.7
Winkel in Grad		
Au 2 - Au 1 - X 1	96.36(2)	
Au 2 - Au 1 - X 2	88.29(2)	
X 1 - Au 1 - X 2	175.35(3)	177.5(5)
Au 1 - Au 2 - Au 2'	180.00(3)	
Au 1 - Au 2 - N	87.8(2)	
Au 2'- Au 2 - N	92.2(2)	
N'' - Au 2 - N	175.3(3)	172.5(14)

Tab. 21b Abstände und Winkel im Pyridinring des AuI·py

Abstände		Winkel	
N - C 1	136(1)	C 5 - N - C 1	119.3(6)
C 1 - C 2	143(1)	N - C 1 - C 2	121.1(8)
C 2 - C 3	142(1)	C 1 - C 2 - C 3	119.3(8)
C 3 - C 4	135(1)	C 2 - C 3 - C 4	117.6(7)
C 4 - C 5	144(1)	C 3 - C 4 - C 5	120.6(8)
C 5 - N	132(1)	C 4 - C 5 - N	121.8(8)

Tab. 21c Einige ausgewählte nichtbindende Abstände in AuI·py

Abstände in pm			
Au 2 - I 1	413.2(1)	I 1 - I 1^{IV}	379.1(1)
Au 2 - I 2	387.0(1)		
Au 2 - I 2''	353.9(1)		
Au 2 - I 2'''	377.8(1)		
N - N'	345(1)	N - C 1'	339(1)
C 1 - C 5'	364(1)	C 1 - C 1'	356(2)
C 5 - C 1'	364(1)	C 2 - C 2'	379(2)
C 2 - C 4'	398(1)		
C 4 - C 2'	398(1)		
C 3 - C 3'	406(2)		

3.2 Diskussion der Struktur

Überraschendes Ergebnis der Strukturbestimmung sind diskrete vierkernige, lineare Einheiten, in denen aufgrund der sehr kurzen Abstände offenbar direkte Gold-Gold-Wechselwirkungen vorliegen (siehe Abbildungen 16, 17, 18 und Tabelle 21). Der Abstand Au1-Au2 ist mit 299 pm nur 11 pm länger als der Abstand im Metall selbst. Das Addukt AuI·py kann somit als tetrameres Molekül aufgefaßt werden, das aus linearen AuI_2- und $Aupy_2$-Einheiten aufgebaut ist. Diese sind in einer Abfolge AuI_2-$Aupy_2$-$Aupy_2$-AuI_2 derart aneinandergereiht, daß sich eine lineare Au_4-Kette ergibt. Die tetrameren Komplexe besitzen die Punktsymmetrie 2/m, und zwar befinden sich die zueinander parallelen AuI_2-Einheiten in der

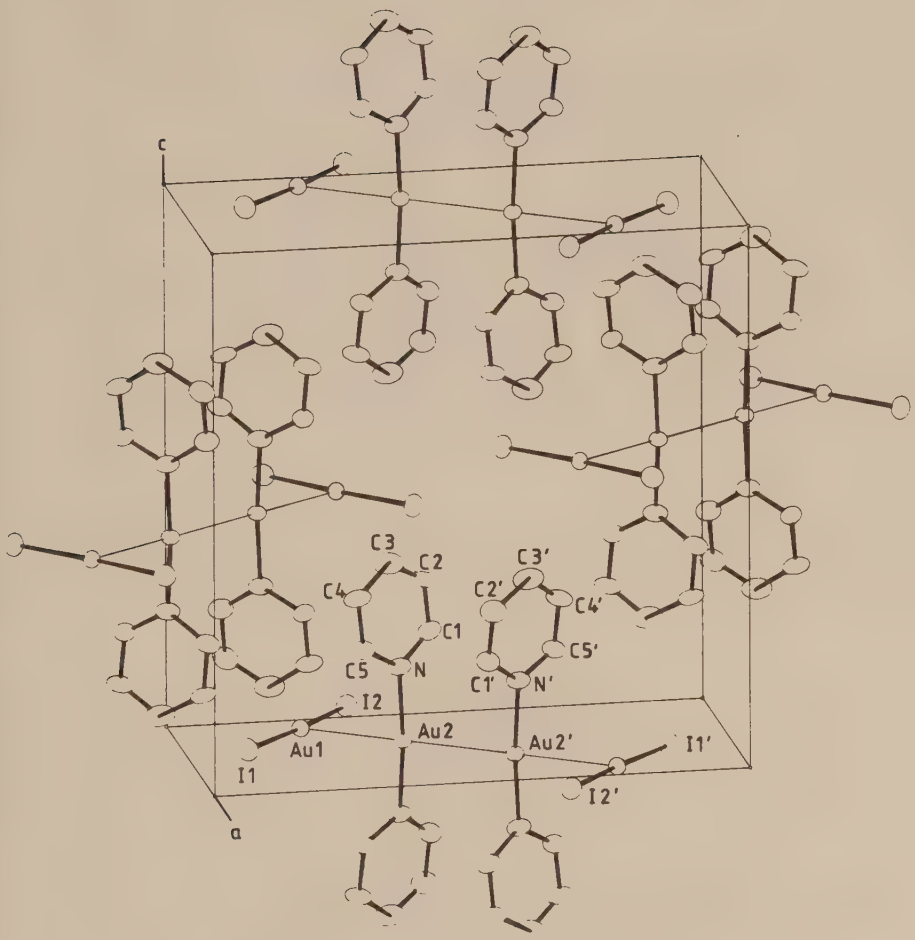


Abb. 16 Elementarzelle von AuI·py

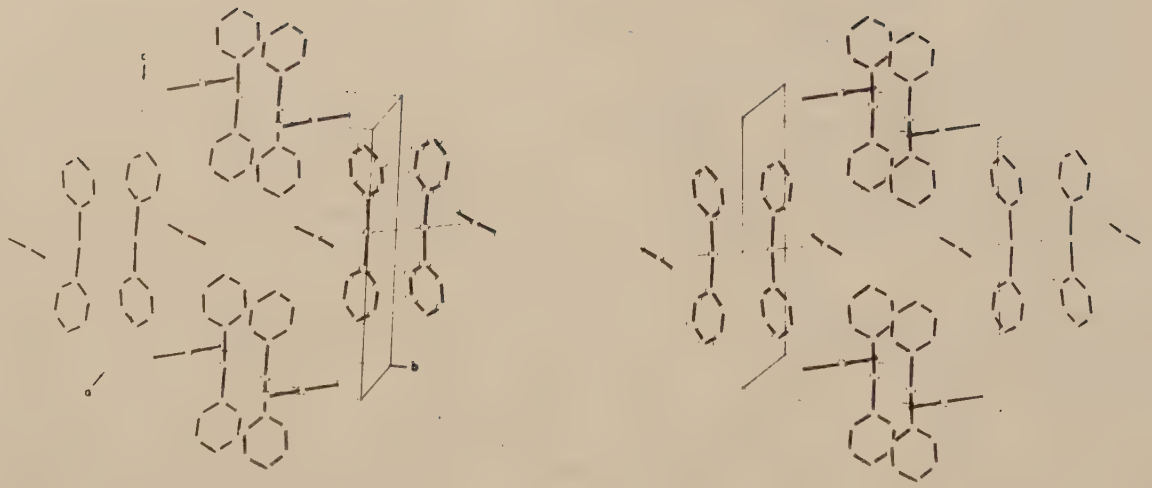


Abb. 17 Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von Gold(I)iodid·Pyridin

Spiegelebene, während die $Aupy_2$-Einheiten senkrecht zur Spiegelebene angeordnet sind und mit ihren Pyridinringen nahezu parallel nebeneinander liegen. Die tetrameren Molekülkomplexe sind in der Struktur derart gepackt, daß eine Schichtstruktur parallel [001] entsteht, in der Schichten von Au- und I-Atomen mit solchen aus Pyridin abwechseln.

Eine andere Betrachtungsweise kann von einem ionischen Aufbau aus $[Aupy_2]^+$ -Kationen und $[AuI_2]^-$ -Anionen ausgehen. Die kurzen Gold-Gold-Abstände und die gute Löslichkeit in unpolaren organischen Solventien unterstützen jedoch eher die Interpretation als tetrameren Molekülkomplex.

Einen wichtigen Hinweis auf die Existenz von Gold-Gold-Bindungen erhält man auch aus den Emissions- und Anregungsspektren, bei deren Diskussion diese Problematik erneut aufgegriffen wird.

Die für Au(I) charakteristische lineare Anordnung der Liganden ist im AuI·py nicht streng erfüllt. So weichen die Winkel I1-Au1-I2 und N-Au2-N'' mit jeweils etwa 175° doch signifikant von der Linearität ab. Die Symmetrie dieser Baugruppen ist damit von $D_{\infty h}$ nach C_{2v} erniedrigt.

Das Atom Au1 ist von zwei Iodatomen im mittleren Abstand von 254.4 pm umgeben. Die Summe der Kovalenzradien von Gold und Iod beträgt dagegen 267 pm. Offensichtlich muß der Wert nach PAULING[67] mit einer Korrektur versehen werden, da die bisher bekannten Gold-Iod-Abstände jeweils kürzer sind. Im AuI[5,6] beträgt der Abstand 260 pm und im $Rb_2AgAu_3I_8$[68] durchschnittlich 263.5 pm für das AuI_4-Ion sowie 256 pm für

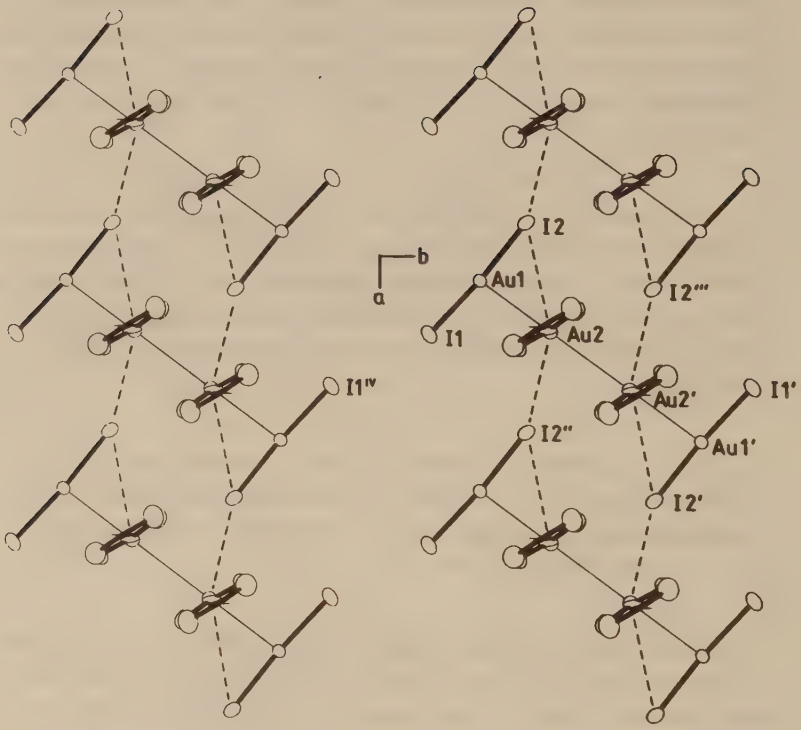


Abb. 18 Darstellung der Struktur von AuI·py in Projektion parallel c. Die gestrichelte Linie zeigt den geometrischen Zusammenhang mit der AuI-Struktur.

den Gold(I)-Iod-Abstand, auch entspricht der Bindungswinkel I-Au-I im AuI_2^- mit 175° dem hier gefundenen Wert.

An das Atom Au2 sind zwei Pyridinringe koordiniert. Die Abwinkelung dieser Liganden kann aber nicht auf die Annäherung zweier $Aupy_2$-Baugruppen und daraus folgende Abstossung der Aromaten zurückgeführt werden. Dagegen sprechen folgende Gründe. Im vergleichbaren AuCl·py[8] ist trotz größerem Au-Au-Abstand der Winkel N-Au-N noch geringfügig kleiner. Die Distanz der Atome benachbarter Pyridinringe ist außerdem deutlich größer als der VAN-DER-WAALS-Abstand, wie eine Betrachtung der nichtbindenden Abstände in Tabelle 21c zeigt. Die Gold-Stickstoff-Bindungslänge entspricht mit 202 pm etwa dem Erwartungswert für eine kovalente Au-N-Einfachbindung. Sie ist etwas kürzer als in den Verbindungen AuCl·py (209 pm)[8] und AuCl·Piperidin (207 pm)[51], entspricht jedoch gut dem Abstand im $AuCl_3 \cdot L$[8] und $AuCl_2 \cdot 2L$[8] (L = Pyridin).

Offenbar strebt auch das Atom Au2 noch eine schwache Koordination mit den Iod-Atomen an. Wie aus einer Projektion parallel [001] (Abbildung 18) zu erkennen ist, sind insbesondere die Atome I2'' mit 354 pm und I2''' mit 378 pm (Tabelle 21c) in relativ kurzer Entfernung zum Gold -Atom.

Die Pyridinringe sind nahezu parallel zueinander angeordnet (siehe Abbildungen 17 und 18). Wie aus einer Berechnung der besten Ebene hervorgeht, ist der Ring innerhalb der Fehlergrenze völlig planar (Tabelle 22). Die Abstände N-C1 und N-C5 sind, wie auch in der freien Base, etwas verkürzt, da die überschüssige π-Elektronenladung am Stickstoffatom sitzt.

Tab. 22 Berechnete "beste Ebenen" in AuI·py. Die Ebenengleichung in der HESSE'schen Normalform $pX + qY + rZ = s$ bezieht sich auf ein orthogonalisiertes Koordinatensystem. Die Abstände der Atome zur jeweiligen Ebene sind in pm angegeben (Standardabweichungen in Klammern). Die Ebenen 2 und 3 sind symmetrieverknüpft.

Ebene 1		Ebene 2	
p	-0.8428	p	-0.8415
q	-0.5322	q	-0.5307
r	-0.0798	r	-0.1011
s	-5.3445	s	-5.4119
Au 2	3.8(1)		
N	-6.1(15)	N	-2.4(15)
C 1	-0.6(26)	C 1	1.5(26)
C 2	2.3(30)	C 2	1.4(30)
C 3	-1.0(22)	C 3	-3.4(22)
C 4	3.4(25)	C 4	2.6(25)
C 5	-1.8(23)	C 5	0.4(23)

Ebene 3 : N'-C1'-C2'-C3'-C4'-C5'

Winkel zwischen den Ebenen 2 und 3 : 11.60°

Winkel zwischen der Ebene 2 und der Gerade (Au2-N) : 4.02°

Die Gerade (Au2-N) schließt mit der Ebene des Pyridinrings einen Winkel von 4.02° ein. Die Ebenen benachbarter Pyridinringe (N-C1-C2-C3-C4-C5 und N'-C1'-C2'-C3'-C4'-C5') bilden einen Interplanarwinkel von 11.60°.

Interessant ist ein Vergleich mit AuCl·py[8]. In beiden Strukturen werden isolierte Au_4-Einheiten ausgebildet, die jedoch im Falle des Chlorids zickzackförmig angeordnet sind. Ähnliches läßt sich auch in den reinen Monohalogeniden erkennen. In den polymeren, gewinkelten AuX-Ketten bilden die Goldatome benachbarter Ketten im AuCl[2,3] ebenfalls Au-Au-Zickzack-Ketten, im Gold(I)iodid aber eine lineare Anordnung[5,6]. Dies ist ein Hinweis dafür, daß sich die Strukturen der Komplexe AuX·py von denen der entsprechenden Gold(I)halogenide ableiten lassen. Abbildung 18 zeigt, daß die AuI-Struktur auch im AuI·py näherungsweise erhalten bleibt.

3.3 FIR-Schwingungspektrum von Gold(I)iodid·Pyridin

Wie die Strukturbestimmung zeigt, sind die Baugruppen AuL_2 nicht mehr ideal linear koordiniert. Strenggenommen sollte diese Änderung der Symmetrie von der Punktgruppe $D_{\infty h}$ nach C_{2v} bei der Interpretation der Schwingungsspektren berücksichtigt werden. Bei Vernachlässigung einer möglichen Assoziation der Goldatome und bei Betrachtung der Pyridinringe als Punktmasse sind in erster Näherung die in Tabelle 23 aufgeführten Schwingungen zu erwarten.

Tab. 23 Schwingungsanalyse der AuL_2-Baugruppen (L = I, py mit Pyridin als Punktmasse)

Modell	C_{2v}			$D_{\infty h}$		
	ν_s	(A_1)	IR,Ra	ν_s	(A_{1g})	Ra
	ν_{as}	(B_1)	IR,Ra	ν_{as}	(A_{1u})	IR
	δ	(A_1)	IR,Ra	δ_d	(E_{1u})	IR

Unter der Annahme von C_{2v}-Symmetrie ergeben sich für die AuI_2- und $AuPy_2$-Einheiten jeweils 3 IR- und Ramanaktive Schwingungen. Das registrierte FIR-Spektrum (Abbildung 19) zeigt jedoch, daß die Abweichung von der idealen Symmetrie zu gering ist, um deutliche Effekte zu ergeben. Außerdem kann von der Verbindung infolge ihrer thermischen Instabilität kein Raman-Spektrum aufgenommen werden; bereits die Aufnahme des FIR-Spektrums bereitete einige Schwierigkeiten.

Näherungsweise werden daher bei der Interpretation des Spektrums nur diskrete, linear koordinierte Au(I)-Atome

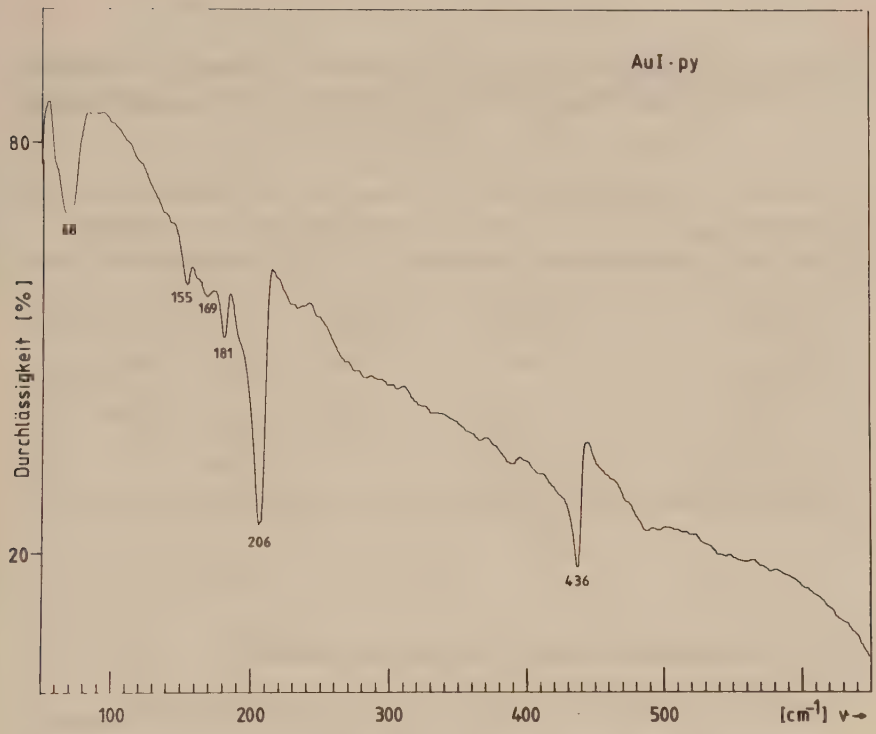


Abb. 19 FIR-Spektrum von Gold(I)iodid·Pyridin

betrachtet. In Übereinstimmung mit Literaturwerten (Tab. 24) findet man bei 206 cm^{-1} die asymmetrische Valenzschwingung der AuI_2-Hantel. Die breite Bande 68 cm^{-1} ist einer Au-I-Deformationsschwingung zuzuordnen. Der Erwartungsbereich der Au-N-Valenzschwingung liegt bei ca. 300 cm^{-1}. In diesem Bereich tritt im vorliegenden Spektrum allerdings keine deutliche Absorption auf. Die Bande bei 436 cm^{-1} ist nach D. M. ADAMS[57] einer Schwingung (ν_{16b}) des Pyridinliganden zuzuordnen.

Tab. 24 Zusammenstellung der beobachteten Au-I-Schwingungen in den FIR-Spektren vergleichbarer Goldverbindungen. (Werte in cm^{-1})

Verbindung	ν_{as} (A_{1u})	δ_d (E_{1u})	Literatur
AuI·py	206	68	diese Arbeit
$K_2Au_2I_6$	197	68	69)
$K_3Au_3I_8$	198	66	69)
$Rb_3Au_3I_8$	199	62	69)

4. Zur Frage von Gold-Gold-Wechselwirkungen

Bei Gold(I)-Verbindungen scheint es im Unterschied zum einwertigen Kupfer recht wenige vielkernige Systeme zu geben, in denen die Abstände zwischen den Metallatomen kurz genug sind, um eine Metall-Metall-Bindung annehmen zu können. Häufig enthalten diese Verbindungen zweikernige Einheiten oder einkernige Moleküle, die zu Polymeren mit Goldketten- oder -schichten verbunden sind. Die Faktoren, die über Geometrie und Stabilität vielkerniger d^{10}-Systeme bestimmen, sind in der Literatur immer noch ungeklärt. Vor allem existieren bisher noch ungenaue, teilweise widersprüchliche Vorstellungen darüber, inwieweit die Wechselwirkungen zwischen den d^{10}-Zentren mit formal abgeschlossenen Schalen zur Stabilisierung beitragen[70-74].

In Tabelle 25 sind einige ausgewählte Verbindungen mit kurzen Gold-Gold-Kontakten aufgeführt. Unter den Verbindungen mit N-Lewisbasen bildet AuI·py mit 299 pm den kürzesten Abstand aus. In Analogie zu den Addukten CuX·L sind Wechsel-

Tab. 25 Einige ausgewählte Verbindungen mit kurzen Gold-Gold-Abständen.

Verbindung	Au-Au-Abstand in pm	Literatur
a) N-Liganden		
AuCl·Piperidin	330.1	51)
AuCl·Pyridin	324.9	8)
AuI·Pyridin	299.0	diese Arbeit
b) verbrückende S-Liganden		
$Au_4(CH_3CSS)_4$	301	75)
$Au_2(WS_4)_2$	311	76)
$Au(S_2\text{-}CN\text{-}(C_3H_7)_2)$	276	77)
c) Goldcluster		
$Au_6(PPh_3)_6^{2+}$	302	78)
$Au_{11}I_3(P(p\text{-}FC_6H_4)_3)_7$	298	79)
d) Metall und Gold(I)halogenide		
Au (Metall)	288.4	80)
AuCl	322.6	2,3)
AuI	308	5,6)

wirkungen offenbar nur bei den Iodiden zu erwarten. In der Reihe der Halogene Cl-Br-I wird eine positive Polarisierung des Metallatoms und eine damit einhergehende gegenseitige Metall-Metall-Abstoßung geringer. Die elektronischen Faktoren der Base werden bei der Besprechung der Lumineszenzspektren diskutiert.

Während die Verbindungen AuCl·py und AuI·py Au_4-Ketten als Baueinheit aufweisen, bildet AuCl·pip (pip = Piperidin)[51] ebenso wie Gold(I)dithioacetat[75] einen quadratischen Cluster. Die Autoren des Dithioacetat-Komplexes führen das Ausmaß der Gold-Gold-Wechselwirkung auf die Fähigkeit des Liganden zurück, Ladungsdichte aufzunehmen. Unsere Untersuchungen beweisen jedoch das Gegenteil. Je schlechter die Akzeptor-Eigenschaften der Pyridinbase und je elektropositiver das Halogenatom ist, desto kürzer werden die Metall-Metall-Kontakte. Vermutlich beruht die Geometrie der Komplexe mit Dithio-Liganden eher auf sterischen Faktoren als Folge eines Klammereffekts.

Bei der dimeren Verbindung $Au(S_2\text{-}CN\text{-}(C_3H_7)_2$ werden trotz des sehr kurzen Abstands von 276 pm ausschließlich Packungseffekte verantwortlich gemacht. Einige Autoren[81] halten Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse allein aufgrund des Metall-Metall-Abstands nicht für stichhaltig. So wird auch von P.G.JONES gefunden, daß die Mischung von d- und s-Orbitalen bei Gold und π-Rückbindung zu den Liganden zu vernachlässigen sei. Aufgrund unserer spektroskopischen Untersuchungen läßt sich aber zeigen, daß in den Komplexen AuX·L mit L = N-Base d-s-Übergänge durchaus möglich sind und mit dem Abstand der Metallatome korrelieren.

Eine weitere Gruppe von Verbindungen bilden die mehrkernigen Goldcluster. Im Au_{11}-Cluster nähern sich die Au-Atome bis zu 298 pm, wobei direkte Wechselwirkungen nicht bezweifelt werden.

D LUMINESZENZEIGENSCHAFTEN VON GOLD(I) - KOMPLEXEN

1. Allgemeine Betrachtungen

Über die optischen Eigenschaften der Addukte von Gold(I)-Halogeniden mit N-Lewis-Basen wird hier erstmals berichtet. Das Phänomen der Lumineszenz dieser Verbindungen war seither offenbar unbekannt. In Analogie zu den entsprechenden Cu(I)-Komplexen tritt bei der Anregung im Energiebereich zwischen ca. 20000 cm^{-1} und 30000 cm^{-1} intensive Lumineszenz im sichtbaren Bereich auf. Damit ist zunächst eine verhältnismäßig einfache Methode gegeben, mit Hilfe einer UV-Lampe aufgrund unterschiedlicher Lumineszenzfarben zwischen verschiedenen Modifikationen zu unterscheiden. Darüber hinaus werden aus genaueren spektroskopischen Untersuchungen Werte für die Übergangsenergien ermittelt, aus deren spektraler Lage weitere Informationen abgeleitet werden können. Im folgenden wird nach der Beschreibung der Meßergebnisse ein Modell für die Bandenzuordnung vorgeschlagen. Außerdem wird gezeigt, daß zwischen den optischen Eigenschaften und dem Auftreten von Metall-Metall-Wechselwirkungen eine Korrelation bestehen kann.

Von den Verbindungen AuX·L zeigen nur solche mit aromatischen Stickstoffbasen das Phänomen der Lumineszenz. Bei Komplexen mit aliphatischen Basen wie Piperidin, Morpholin oder Ammoniak konnten wir diese Eigenschaften nicht feststellen. Die reinen Monohalogenide zeigen ebenfalls keine Emission. Als aromatische N-Basen wurden Pyridin und dessen o,p-methylsubstituierte Derivate ausgewählt. Zunehmende Methylsubstitution vermindert die π-Akzeptor-Eigenschaften des Pyridins und dient damit zur Klärung der elektronischen Parameter. Eine Substitution in ortho-Stellung erschwert in der Regel eine Koordination am N-Atom, damit sollten auch sterische Einflüsse zu erkennen sein.

Tab. 26 Lumineszenzfarben der Komplexe AuX·L

Ligand	AuCl·L	AuI·L
Pyridin	-	grün
2-Picolin	(rot)/blau	rot
2,4-Lutidin	rot	rot
2,6-Lutidin	rot	rot
2,4,6-Kollidin	rot	rot
CO	rot/blau	

Eine erste, orientierende Zusammenstellung über die auftretenden Lumineszenzfarben bei Anregung im UV gibt Tabelle 26. Interessanterweise zeigt AuCl.py keine Lumineszenz. Von AuCl·2-pic existieren zwei Modifikationen. Wird bei der Darstellung die Reaktion unter UV-Bestrahlung verfolgt, beobachtet man zuerst eine rote Phase, die sich innerhalb einer Minute in eine blau lumineszierende Phase umwandelt. Da es nicht gelang, diese sehr instabile Modifikation rein zu isolieren, konnte kein Spektrum aufgenommen werden. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß infolge der thermischen Instabilität die optischen Untersuchungen mit etlichen Schwierigkeiten verbunden waren. Die Verbindungen mussten jeweils frisch dargestellt und anschließend sofort spektroskopiert werden. Bei Raumtemperatur zersetzen sich insbesondere die Iodide sehr schnell. Einige Komplexe wurden daher zur Aufnahme der Emissions- und Anregungsspektren mehrmals neu synthetisiert.

Überraschenderweise zeigt auch Gold(I)carbonylchlorid Lumineszenzeigenschaften. Wie anschließende spektroskopische Untersuchungen zeigen, tritt bei tiefer Temperatur zusätzlich eine blaue Bande auf.

2. Ergebnisse der Lumineszenzmessungen

2.1 Lumineszenzspektrum von AuI·py

Der Komplex emittiert eine Bande im grünen Spektralbereich, deren Lage und Form von der Anregungsfrequenz unabhängig ist. Entsprechendes gilt für das breite Anregungsspektrum, das unabhängig von der Beobachtungsfrequenz ist. Das Lumineszenzmaximum liegt bei 19900 cm^{-1}, das Maximum der Anregung bei ca. 24500 cm^{-1}. Infolge der sehr breiten Bande ist es für Vergleichszwecke sinnvoller, nicht das Anregungsmaximum selbst, sondern den Beginn der Anregung anzugeben. Daher werden im folgenden die Werte bei 10% der Maximalhöhe, gemessen am langwelligen Bandenanstieg, aufgeführt. Im AuI·py beginnt die Anregung bei 22500 cm^{-1}, die Stokesshift ist mit 2600 cm^{-1} sehr gering (Abbildung 20). Wie bei allen Komplexen AuX·L ist in den Lumineszenzspektren keine Schwingungsstruktur zu erkennen. Bei 15 K wird die Lumineszenzbande schmaler, sonst sind keine bemerkenswerten Temperatureffekte zu beobachten.

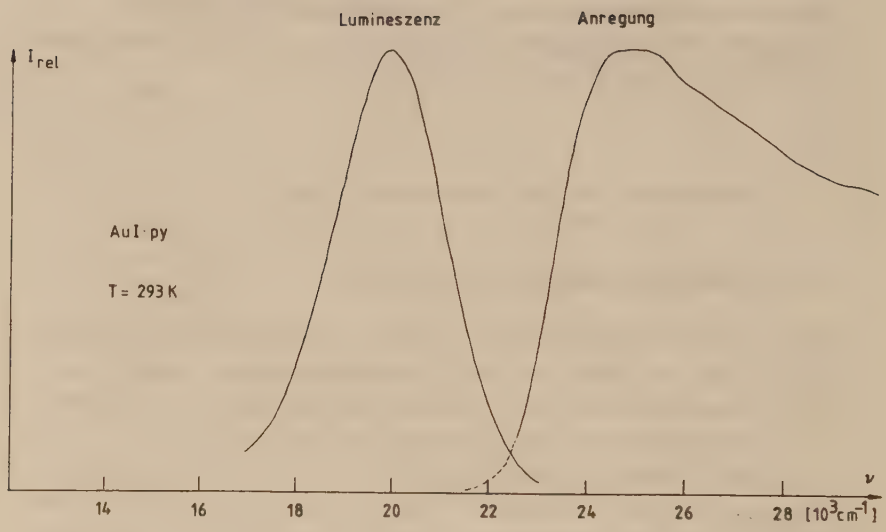


Abb. 20 Lumineszenz- und Anregungsspektrum von AuI·py (angeregt mit 25000 cm^{-1})

2.2 Lumineszenzspektren der Addukte AuI·L mit L = pic, lut, col

Die Verbindungen mit den o,p-substituierten Pyridinbasen 2-Picolin, 2,4-Lutidin, 2,6-Lutidin und 2,4,6-Kollidin zeigen eine rote Lumineszenz. In obiger Reihenfolge wird eine Zunahme der Anregungswerte beobachtet. Eine para-Methylgruppe führt zur Absenkung des Lumineszenzmaximums, eine Disubstitution in 2,6-Stellung zur Erhöhung. Die Stokes-Verschiebung liegt im Bereich von ca. 13000 cm^{-1} und ist

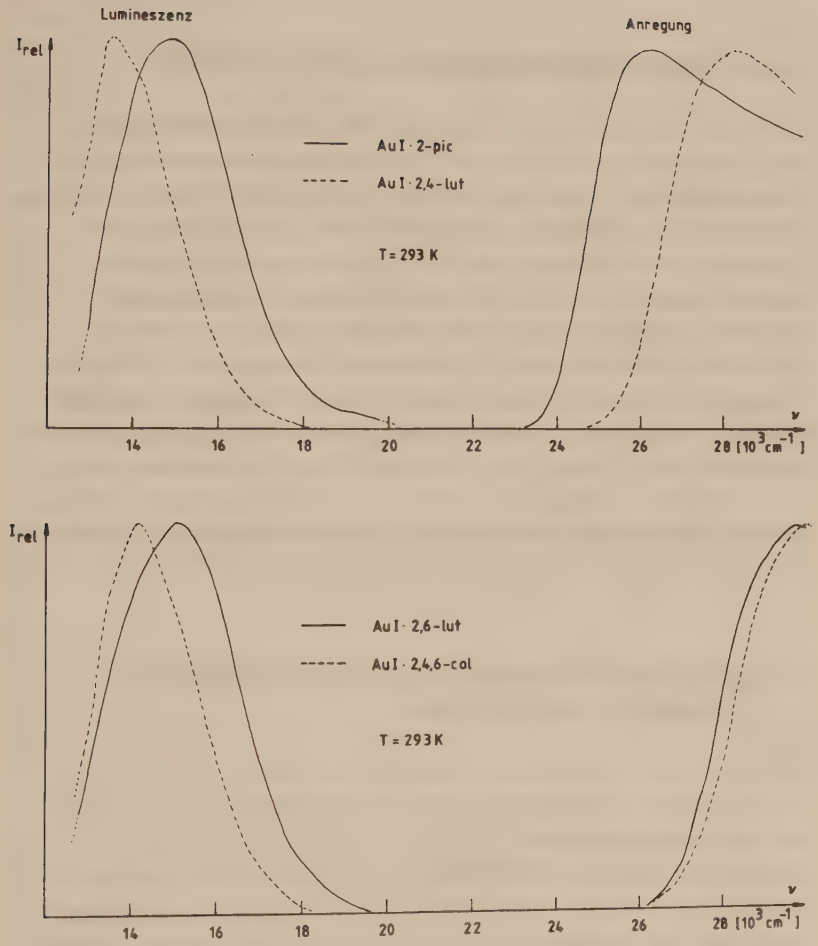


Abb. 21 Lumineszenzspektren der AuI-Addukte mit Picolin, Lutidin und Kollidin.

ungewöhnlich groß. Eine solche Verschiebung bedeutet z.B., daß von einem Term emittiert wird, der vom Grundzustand nicht direkt durch Lichtabsorption erreichbar ist. In Abbildung 21 sind die Spektren dieser Verbindungen zusammengestellt.

2.3 Lumineszenzeigenschaften von AuCl·2-Picolin

Von AuCl·pic (pic = 2-Methylpyridin) existieren zwei Modifikationen, die sich in ihrem Lumineszenzverhalten unterscheiden. Wird bei der Darstellung die Reaktion unter UV-Strahlung verfolgt, beobachtet man zuerst eine rot lumineszierende Phase, die sich dann innerhalb einer Minute nahezu vollständig in eine Phase blauer Lumineszenz umwandelt. Infolge dieser sehr raschen Reaktion war es nicht möglich, mit der vorhandenen Meßapparatur spektroskopische Untersuchungen dieser instabilen Phase durchzuführen. Abbildung 22 enthält das Emissions- und Anregungsspektrum der blauen Modifikation. Die Lumineszenz wurde bei 27000 cm^{-1} angeregt. Die Stokes-Verschiebung zwischen Lumineszenzmaximum und Anregung beträgt 2100 cm^{-1} und liegt damit im gleichen Bereich wie bei AuI·py.

2.4 Lumineszenzeigenschaften der Addukte von AuCl mit Lutidin und Kollidin

Die rot lumineszierenden Addukte von Gold(I)chlorid mit 2,4-Lutidin, 2,6-Lutidin und 2,4,6-Kollidin zeigen ein zu den entsprechenden Iodiden analoges Verhalten. Im Vergleich mit den Verbindungen AuI·L sind die Lumineszenzmaxima zu höheren Werten verschoben, in den Anregungsspektren ist dagegen keine Korrelation zu erkennen (siehe Abbildung 23 und Tabelle 27). In diesem Zusammenhang sei auch auf den Einfluß des Halogenatoms bei den Kupfer(I)-Komplexen CuX·L [40] hingewiesen. Im Gegensatz zu den Gold-Verbindungen ist dabei mit steigender Elektronegativität des Halogens eine bathochrome Verschiebung für Lumineszenz- und Anregungsbanden zu beobachten.

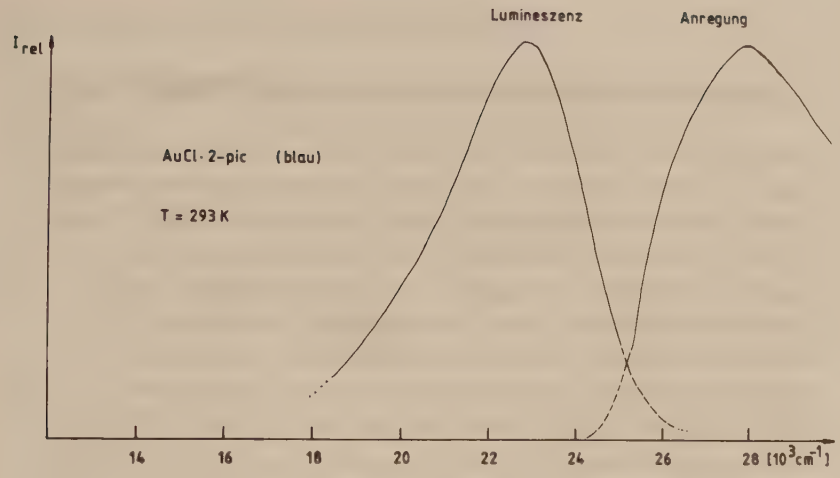


Abb. 22 Lumineszenz- und Anregungsspektrum der blau emittierenden Modifikation von AuCl·2-pic

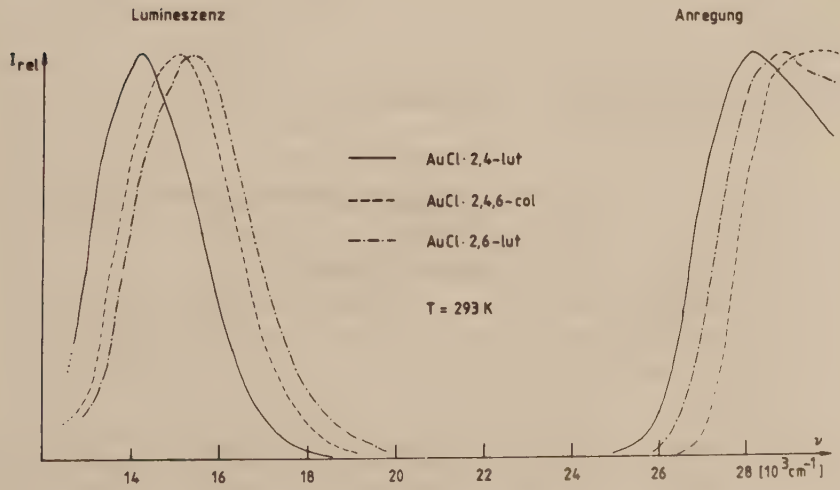


Abb. 23 Lumineszenz- und Anregungsspektren der Addukte von AuCl mit 2,4-Lutidin, 2,6-Lutidin und sym-Kollidin

2.5 Lumineszenzeigenschaften von Gold(I)carbonylchlorid

Während in den Spektren von AuX·L mit L = Stickstoffbase außer Bandenverbreiterungen keine bemerkenswerten Temperatureffekte zu beobachten sind, tritt bei Au(CO)Cl bei tiefer Temperatur zusätzlich zur roten Lumineszenz eine Bande im Blauen auf. Dabei ist eine hypsochrome Verschiebung der roten Bande zu erkennen (Abbildung 24). Au(CO)Cl ist damit das erste Beispiel für Lumineszenz-Thermochromie bei Goldverbindungen. Ein derartiges Lumineszenzverhalten wurde seither nur bei den tetrameren, kubanartigen Kupfer(I)-Komplexen $(CuI \cdot L)_4$ mit L = Pyridin und 3-Methylpyridin[13] sowie bei den 2:1 Addukten $(CuI)_2 \cdot L$ beobachtet. Auf eine eingehendere Untersuchung dieses Phänomens wird verzichtet, da nur gezeigt werden soll, daß Lumineszenz nicht an das Vorhandensein eines aromatischen π-Systems gebunden ist.

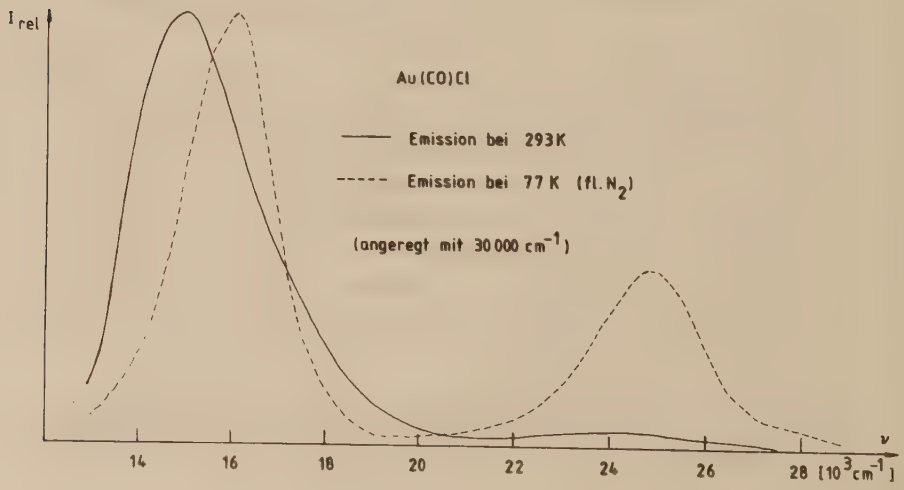


Abb. 25 Emissionsspektren von Au(CO)Cl bei 293 K und 77 K

2.6 Zusammenstellung der Meßergebnisse

In den folgenden Tabellen sind die spektralen Lagen der Lumineszenz- und Anregungsspektren der Addukte AuX·L aufgeführt.

Tab. 27a Lumineszenzmaxima (ν_L) der Addukte AuX·L (Werte in cm^{-1}, Temperatur T = 293 K)

Ligand	Chloride AuCl·L		Iodide AuI·L	
	ν_L	angeregt mit	ν_L	angeregt mit
Pyridin			19900	25000
2-pic	22800	27000	14700	26000
2,4-lut	14200	27500	13400	28000
2,6-lut	15300	28500	15000	29000
2,4,6-col	15000	28500	14100	29000
CO	15000	29500		
CO (77 K)	16100 24700			

Tab. 27b Anregungswerte der Addukte AuX·L (Werte in cm^{-1}, Temperatur T = 293 K)

Ligand	Chloride AuCl·L		Iodide AuI·L	
	Maximum	10%-Werte	Maximum	10%-Werte
Pyridin			24500	22500
2-pic	28000	24900	26200	23900
2,4-lut	28300	26000	28300	25600
2,6-lut	28800	26400	29700	26900
2,4,6-col	30000	27200	29900	27000

3. Diskussion der spektroskopischen Meßergebnisse

3.1 Zuordnung der Banden

Die Lumineszenzspektren aller gemessenen Addukte AuX·L enthalten keine Schwingungsfeinstruktur. Wie am Beispiel des Au(CO)Cl gezeigt wird, ist die Lumineszenz auch nicht an das Vorhandensein eines aromatischen π-Elektronensystems gebunden. Weiterhin ist die Emission im Roten zu ihrem Anregungsspektrum stark Stokes-verschoben. Auffällig ist, daß AuCl·py keine Lumineszenzeigenschaften besitzt.

Aus all diesen Gründen darf wohl angenommen werden, daß es sich bei den Übergängen um keine charge-transfer-Banden zwischen den d-Orbitalen des Metallatoms und π^*-Orbitalen der N-Base handeln kann. Es wird vorgeschlagen, in Analogie zu den Kupfer(I)-Komplexen die Banden einem d^{10}-d^9s^1-Übergang zuzuordnen[13]. Dieser Übergang ist gegenüber Cu(I) in Au(I) begünstigt, wie ein Vergleich der Übergangsenergien in Abbildung 26 zeigt.

Eine Ausnahme im Lumineszenzverhalten bilden die Komplexe AuI·py und AuCl·2-pic. Die Gründe für das abweichende Verhalten können nur angedeutet werden. Trotz der geringen Stokes-shift ist auch hier ein d-s-Übergang möglich. Ein charge-transfer-Übergang oder ein π-π^*-Übergang innerhalb der Base ist mit einiger Sicherheit auszuschließen, da in diesen Fällen auch bei AuCl·py das Phänomen auftreten sollte. In der Annahme, daß es sich also um die gleichen Prozesse handelt, sind derartige drastische Änderungen jedoch ungewöhnlich. Verschiebungen der Lumineszenzmaxima von rot nach grün bzw. blau sind durch Methylsubstitution allein nicht zu erklären. Viel eher dürften wesentliche Unterschiede in der Kristallstruktur dafür verantwortlich sein. Diese Vermutung wird auch dadurch unterstützt, daß von

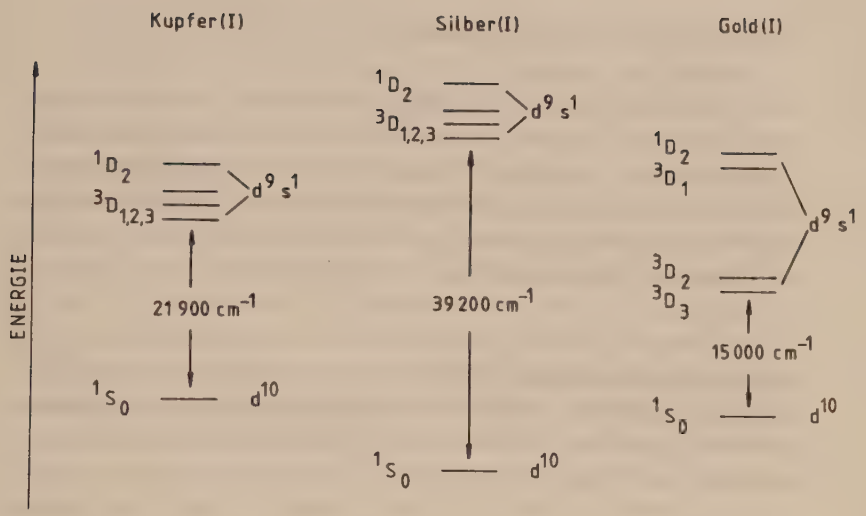


Abb. 26 Termdiagramm der einwertigen Metalle Cu(I), Ag(I) und Au(I) (Werte nach C. E. MOORE[84]).

AuCl·2-pic eine zweite, instabile Modifikation roter Lumineszenz gefunden wurde. Wie in der Chemie der Komplexe CuX·L und AgX·L treten also bei Gold(I)-Verbindungen ebenfalls mehrere Phasen auf. Kürzlich fand auch CALDERAZZO[83] bei der Umsetzung von Au(CO)Cl mit Pyridin verschiedene Modifikationen, deren genaue Zusammensetzung noch ungeklärt ist.

3.2 Der Einfluß des Halogenatoms

Beim Übergang von Iod nach Chlor beobachtet man eine Verschiebung der Lumineszenzmaxima zu höheren Wellenzahlen. (Tabelle 27a), dagegen ist der Einfluß des Halogenatoms auf die Anregungsspektren nicht eindeutig (Tabelle 27b). Abbildung 27 zeigt die Rolle des Halogenatoms bei der Emission der Addukte AuX·L.

Bei den Cu(I)-Komplexen nehmen die Anregungs- und Lumineszenzfrequenzen in der Reihe I-Br-Cl dagegen ab[40], eine Erklärung für diesen Unterschied kann nicht gegeben werden, da bisher zu wenige Verbindungen mit gesicherter Struktur vorliegen.

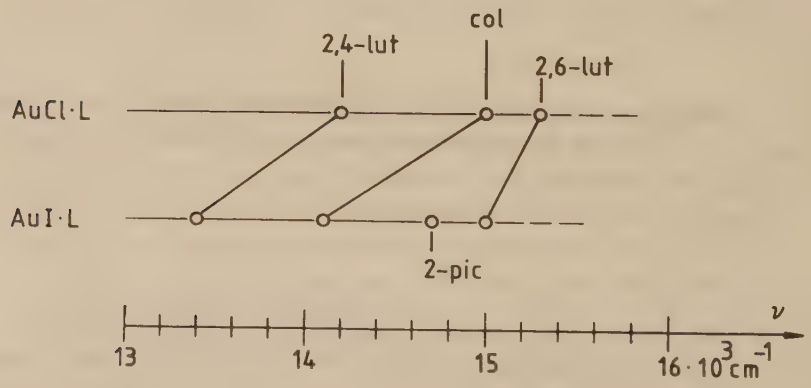


Abb. 27 Lumineszenzmaxima ν_L der Komplexe AuCl·L und AuI·L im Vergleich.

3.3 Der Einfluß der Base

Mit zunehmender Methylsubstitution ist eine Zunahme der Anregungswerte und eine -differenzierte- Abnahme der Lumineszenzmaxima zu erkennen. Das bedeutet, daß mit zunehmender Donorfunktion der Base die Anregung zwar erschwert wird, der Termunterschied d^{10}-d^9s^1 aber trotzdem kleiner wird. Diese wachsende Energielücke legt eine Umordnung der Molekülbausteine im angeregten Zustand nahe, da sich dieser sowohl im radialen wie auch im angularen Anteil der Elektronendichteverteilung stark vom Grundzustand unterscheidet. Wie aus Abbildung 27 und Tabelle 27a ersichtlich ist, führt eine para-Methylsubstitution zur Abnahme, eine 2,6-Disubstitution wieder zu einer Erhöhung des Lumineszenzmaximums. Eine mögliche sterische Hinderung äußert sich damit offenbar auch in den optischen Eigenschaften.

E METALL-METALL-WECHSELWIRKUNG UND IHR ZUSAMMENHANG MIT DEN OPTISCHEN EIGENSCHAFTEN

Augrund unserer Untersuchungen ist es naheliegend, daß die Lumineszenz im Zusammenhang mit Metall-Metall-Wechselwirkungen steht. Wie die Strukturbestimmungen der Komplexe CuI·pic, CuI·2,4-lut, $(CuI)_2$·pic und $(CuI)_2$·2,4-lut zeigen, liegen in diesen Verbindungen stets relativ kurze Metall-Metall-Abstände vor. Im AuI·py ist der kürzeste Au-Au-Abstand mit 299 pm nur 11 pm länger als im Metall selbst. Alle diese Verbindungen zeigen auch das Phänomen der Lumineszenz.

Die bisher in der Literatur bekannten, in ihrer Struktur aufgeklärten Verbindungen MX·L wurden ebenfalls auf diese Eigenschaft untersucht. So werden in Übereinstimmung mit obiger Annahme in den Komplexen CuI·col[12] und AuCl·py[8] keine kurzen Metall-Metall-Abstände beobachtet, auch tritt hier keine Lumineszenz auf.

Ein Vergeich der hier untersuchten Verbindungen führt zu folgenden Ergebnissen:

a) Die Lumineszenz der Komplexe MX·L ist vermutlich an eine Metall-Metall-Bindung gekoppelt.

b) In ihren Lumineszenzeigenschaften vergleichbar sind nur gleichartige Strukturen.

c) Im Falle der Bandstruktur besteht keine eindeutige Korrelation zwischen dem Metall-Metall-Abstand und der spektralen L a g e des Lumineszenzmaximums.

d) Eine Korrelation zwischen dem Metall-Metall-Abstand und den Lumineszenzmaxima ist aber erkennbar im Falle der Doppelbandstruktur $(CuI)_2 \cdot L$

Diese Komplexe zeigen eine duale Lumineszenz. Beim Übergang von $(CuI)_2 \cdot$pic zu $(CuI)_2 \cdot$2,4-lut nimmt mit zunehmender Basizität die Energie für den Übergang d-π^* (B-Bande) zu, die für den d^{10}-d^9s^1-Übergang (R-Bande) ab. Im gleichen Sinne verkürzt sich der Cu-Cu-Abstand um 6 pm.

e) Die meisten Basen können mehrere Strukturtypen im System MX/Base verwirklichen, daher ist der Einfluß der Basenstärke auf die Metall-Metall-Bindung nur innerhalb eines Strukturtyps zu werten (siehe b).

f) Kurze Metall-Metall-Abstände sind nur bei den Iodiden MI·L zu erwarten.

In den Verbindungen CuCl·py[12] (Bandstruktur) und AuCl·py[8] sind die Metallkontakte deutlich länger. Dieser Effekt ist insofern verständlich, als die positive Polarisierung der Metallatome durch die stärker elektronegativen Cl-Atome zu einer abstoßenden Wechselwirkung führt.

Offensichtlich besteht in den Verbindungen der einwertigen Metalle Cu, Ag und Au die Tendenz zu Metall-Clustern. Obwohl diese eine d^{10}-Elektronenkonfiguration haben, kann man die kurzen Abstände mit bindenden Wechselwirkungen interpretieren. Kürzlich wurde auch über Wechselwirkungen Pt(0)-Pt(0) berichtet[85]. Im Falle von Cu(I)-Verbindungen wurden von MEHROTRA und HOFFMANN[41] theoretische Berechnungen durchgeführt. Aufgrund von Extended Hückel MO-Rechnungen

(EHMO) erhalten sie mit ausschließlich den 3d-Orbitalen zunächst Abstoßungswechselwirkung für die Cu_2^{2+} - Einheit. Werden aber die leeren 4s- und 4p-Orbitale in die Rechnung einbezogen, ergibt sich dagegen eine Stabilisierungsenergie. Bei einem Cu-Cu-Abstand von 258 pm beträgt der Energiegewinn -0.228 eV, auch bei dem relativ langen Abstand von 298 pm errechnet sich noch eine Stabilisierungsenergie von -0.058 eV.
Der Mechanismus der Stabilisierung ist in Abbildung 28 dargestellt.

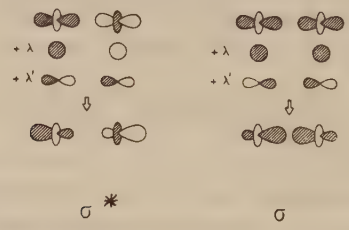


Abb. 28 Modell für das Mischen der d- und s-Funktionen nach MEHROTRA und HOFFMANN[41)]

Die 4s-Funktionen spalten in σ und σ^* Orbitale auf, die mit den besetzten 3d-Orbitalen mischen. Damit werden die σ Orbitale mehr bindend, gleichzeitig nimmt auch die antibindende Wechselwirkung der σ^* Orbitale ab.

Unsere Vermutung, daß die Lumineszenz im Zusammenhang mit Metall-Metall-Wechselwirkungen stehen muß, stimmt mit diesem theoretischen Konzept überein. Bei der Inter-

pretation der R-Bande als d^{10}-d^9s^1-Übergang nimmt der Anteil der Elektronendichte in s-Funktionen ebenfalls zu und führt damit zum gleichen Effekt.

In den würfelförmigen Cu_8-Clustern[86-88] werden Cu-Cu-Bindungen nicht bestritten, da die Cu-Cu-Abstände trotz drastischer Änderung der Ligandengeometrie annähernd konstant sind (280 bis 290 pm). Der bisher kürzeste Metallkontakt wurde in (4-Methyl-2-cuprio-benzyl)dimethylamin (238 pm)[89] und im quadratisch planaren Tetrakis[trimethylsilylmethyl-Kupfer(I)] (242 pm)[90] gefunden. In der polymeren Verbindung $[Cu_2I_3]^-_\infty$[91] sind die Cu-Cu-Abstände mit 249 pm und 268 pm ebenfalls ungewöhnlich kurz.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

1. Allgemeines zur Ausführung der Experimente

Da die Ausgangsverbindungen ebenso wie die dargestellten Verbindungen teilweise gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff extrem empfindlich sind, waren besondere Arbeitstechniken erforderlich. Alle Arbeiten wurden an einer Schutzgas-Glasapparatur durchgeführt, an der die verwendeten Glasgeräte durch Evakuieren von restlichen Feuchtigkeitsspuren befreit und anschließend mit reinstem Stickstoff gespült wurden. Der Stickstoff wurde zur vollständigen Trocknung durch SICAPENT (Firma Merck, P_2O_5 auf Kieselgel) und dann zur Entfernung letzter Sauerstoffreste durch Türme mit BTS-Katalysator (Firma BASF) geleitet. Als hochwirksamer Absorber für die Reinigung des Schutzgases erwies sich weiterhin eine Cr(II)-Oberflächenverbindung auf Kieselgel[92]. Beim Experimentieren an offenen Geräten wurde auch eine sorgfältig gereinigte Argonatmosphäre verwendet. Die Aufbewahrung der Substanzen erfolgte in Schlenkgefäßen unter Schutzgasatmosphäre.

Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet, mit N_2 gesättigt und jeweils frisch destilliert.

2. Ausgangsverbindungen

CuI (Firma FLUKA) wurde durch mehrmaliges Aufschlämmen in SO_2-Wasser von seinen Cu(II)-Verunreinigungen befreit, mit abs. Ethanol und Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das reinweiße Pulver von Cu(I)iodid wird unter Schutzgas im Schlenkrohr aufbewahrt.

AgI (Firma MERCK) wurde keiner besonderen Reinigung unterworfen.

Gefälltes Gold[93] Elementares Gold (Feingoldgranalien der Firma DEGUSSA) wird in Königswasser gelöst und solange

eingedampft, bis keine nitrosen Gase mehr entweichen. Eventuell wird nochmals mit HCl verdünnt. Anschließend engt man das Volumen der Lösung ein und reduziert das Gold(III) mit SO_2-Wasser. Das elementare Gold fällt dabei in feinverteilter, besonders reaktionsfähiger Form an. Man filtriert ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet bei 200 °C.

$HAuCl_4$ (Tetrachlorogoldsäure) wurde durch Lösen von Feingoldgranalien in Königswasser und wiederholtem Abrauchen mit konzentrierter Salzsäure als wässrige Lösung erhalten. Das Volumen der Lösung wird auf dem Wasserbad langsam bis zur beginnenden Kristallisation von $HAuCl_4 \cdot xH_2O$ (x=3, 4) eingeengt. Ein Erhitzen über diesen Punkt hinaus führt durch Abspaltung von Hydratwasser zur Zersetzung zu elementarem Gold. Getrocknet wird im Hochvakuum. Tetrachlorogoldsäure ist hygroskopisch und wird deshalb in einem trockenen Schlenkrohr unter Schutzgas aufbewahrt. Neben der selbst dargestellten Verbindung wurde auch Tetrachlorogoldsäure verwendet, die von der Firma DEGUSSA in freundlicher Weise als Geschenk überlassen wurde.

$AuCl_3$ In einer von DEHNICKE und MUNDORF[94] beschriebenen Apparatur wird getrocknetes Chlorgas bei 250 °C über frisch gefälltes Gold geleitet. $AuCl_3$ entsteht dabei als Sublimat in Form von großen Kristallen. Goldtrichlorid ist hydrolyseempfindlich und wird in einem getrockneten Schlenkrohr aufbewahrt.

AuI[95] Eine $HAuCl_4$-Lösung, die wenig überschüssige Säure enthält, wird mit etwas mehr als der äquivalenten Menge KI-Lösung tropfenweise unter Rühren versetzt. Der sich sofort bildende Niederschlag von AuI wird abfiltriert, mit H_2O gewaschen und sogleich im Vakuum bei Raumtemperatur von Resten I_2 und H_2O befreit. AuI wird durch Feuchtigkeit und Licht allmählich zersetzt und daher im trockenen Schlenkrohr unter Schutzgas und im Dunkeln aufbewahrt.

$AuCl \cdot SR_2$ (R=Benzyl)[96] Zu einer ethanolischen Lösung von 2,8 g Dibenzylsulfid (Firma FLUKA) wird langsam eine Lösung von 1 g $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ in Ethanol zugetropft. Dabei bildet sich zunächst ein orangefarbener Niederschlag von $AuCl_2 \cdot SR_2$. Durch Erwärmen auf 50 °C verfärbt sich die Suspension zu einer gelblichen Lösung, aus der sich nach dem Abkühlen nadelförmige, farblose Kristallle von $AuCl \cdot SR_2$ abscheiden. Zur Reinigung wird, durch Lösen in Chloroform und Filtration in ein mehrfaches Volumen an Ether, umgefällt. Nach dem Waschen mit Ether wird im Vakuum getrocknet.

Die Pyridinbasen wurden über KOH getrocknet und frisch unter Schutzgas destilliert. Folgende Basen wurden auf diese Weise gereinigt:
Pyridin (Firma MERCK)
2-Picolin (Firma MERCK) (= 2-Methylpyridin)
2,4-Lutidin (Firma MERCK) (= 2,4-Dimethylpyridin)
2,6-Lutidin (Firma MERCK)
2,4,6-Kollidin (Firma MERCK) (= 2,4,6-Trimethylpyridin)

3. Analysenmethoden

3.1 Kupferanalysen

Die Kupferanalysen erfolgten mittels Atomabsorptionsspektralanalyse (Spektrometer der Firma BECKMANN, Modell 1248).

3.2 Iodanalysen

Nach dem Aufschluß der Probe wurde der Iodgehalt titrimetrisch nach der Methode von LEIPERT[97] bestimmt.

3.3 Chloranalysen

Zur Bestimmung von Chlor wurde die Substanzprobe nach SCHÖNIGER[98] aufgeschlossen und mit $Hg(ClO_4)_2$ gegen Diphenylcarbazon titriert[99].

3.4 Stickstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffanalysen

Die Bestimmungen erfolgten mikroanalytisch durch Verbrennungsanalyse mit dem ELEMENTAL ANALYSER der Firma CARLO ERBA Modell 1104

4. Darstellungsmethoden

4.1 Addukte von Kupfer(I)iodid mit Stickstoffbasen

Nach der allgemeinen Darstellungsmethode[35] erhält man die Komplexe durch Umsetzung einer Lösung von CuI in Acetonitril mit der Base. Durch Variation der Reaktionsbedingungen wurden verschiedene Modifikationen gefunden, deren Unterscheidung aufgrund unterschiedlicher Kristallform oder aufgrund ihrer Lumineszenzeigenschaften möglich ist.

4.1.1 Darstellung der blau lumineszierenden Modifikation von CuI·pic

0,5 g CuI werden in 20 ml Acetonitril gelöst und bei 0 °C mit 10 ml einer 10%-igen Lösung von 2-Picolin in abs. Ethanol langsam unter Rühren zugetropft. Im Verlauf der Zugabe bildet sich ein weißer Niederschlag. Manchmal bleibt die Fällung aus, es ist dann erforderlich, noch 1 bis 2

Tropfen der Base zuzugeben. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und kurz im Vakuum getrocknet. Da sich die Verbindung an Luft zersetzt, wird sie im Schlenkrohr unter Schutzgas aufbewahrt.

$CuI \cdot NC_6H_7$ (283.6)

Ber.	I 44.75	Cu 22.41	N 4.94	C 25.41	H 2.49
Gef.	I 44.5	Cu 22.4	N 5.0	C 25.6	H 2.3

Zur Darstellung von Einkristallen dieser Verbindung wurden mehrere Versuche zur Züchtung in Kieselgelen[8,100,101] durchgeführt. Ausgangsmaterial zur Bereitung der Gele war Wasserglas, das uns in freundlicher Weise von der Firma HENKEL überlassen wurde. Durch Verdünnen mit Wasser auf eine Dichte von 1.06 g cm^{-3} wurde eine Stammlösung erzeugt. Durch Mischen der Stammlösung mit einmolaren Säuren werden Kieselgele mit ph-Werten zwischen 3 und 9.5 hergestellt. Außerhalb dieses ph-Bereichs tritt keine Gelierung mehr ein. Vor der Gelierung wird eine der Reaktionskomponenten homogen in das Wasserglas inkorporiert. Als Reaktionsgefäße dienen einfache Reagenzgläser oder auch U-Rohre, in denen man die eingestellte Lösung gelieren läßt. Anschließend wird die andere Reaktionskomponente vorsichtig überschichtet.

Perfekte Einkristalle wurden aus folgendem Ansatz erhalten. 10 ml Wasserglas (N_2-gesättigt) werden mit 1 ml 2-Picolin versetzt und anschließend mit 1 Tropfen HCl und ca. 15 ml 1m Essigsäure auf einen ph-Wert von 6 eingestellt. Noch bevor das Gel völlig geliert (ca. 20 Minuten) wird mit 10 ml einer gesättigten CuI-Lösung in Acetonitril überschichtet, das Reagenzglas mit einem Stopfen verschlossen und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Im Verlauf von etwa 4 Wochen haben sich bis zu 4 mm lange Kristalle ausgebildet.

Infolge der in Gelen verminderten Diffusion würde man auch das 2:1 Addukt $(CuI)_2 \cdot pic$ erwarten, es kristallisierte aber ausschließlich der blau lumineszierende Komplex.

4.1.2 Darstellung der rot lumineszierenden Verbindung $(CuI)_2 \cdot pic$

Zu einer auf 60 °C erwärmten Lösung von 0.5 g CuI in Acetonitril gibt man 15 ml einer warmen, 1%-igen Lösung von 2-Methylpyridin in reinem, absolutem Ethanol. Bereits nach wenigen Minuten beginnt sich $(CuI)_2 \cdot pic$ in langen Nadeln abzuscheiden. Zur quantitativen Fällung wird das Reaktionsgemisch noch ca. 1 Stunde bei 60 °C gehalten. Nach dem Abdekantieren und Waschen mit warmem Ethanol wird im Vakuumexsiccator getrocknet.

$Cu_2I_2 \cdot NC_6H_7$ (474.04)

Ber.	I 53.55	Cu 26.8	N 2.95	C 15.2	H 1.48
Gef.	I 52.8	Cu 26.4	N 2.9	C 15.0	H 1.4

4.1.3 Darstellung der gelb lumineszierenden Modifikation von $CuI \cdot pic$

Zu einer Lösung von 1 g CuI in 30 ml Acetonitril werden 2 ml 2-Picolin bei 0 °C unter Rühren zugegeben. Der Niederschlag wird abdekantiert, mit Ether gewaschen und der Ether im Stickstoffstrom abgeblasen. Es darf nicht evakuiert werden, da die gelbe Phase sonst mit der rot lumineszierenden verunreinigt ist. Als Festsubstanz kann die Verbindung bei Normalbedingungen mehrere Wochen ohne merkliche Zersetzung aufbewahrt werden.

$CuI \cdot NC_6H_7$ (283.6)

Ber.	I 44.75	Cu 22.41	N 4.94	C 25.41	H 2.49
Gef.	I 45.4	Cu 23.0	N 4.6	C 25.8	H 2.2

4.1.4 Darstellung der grün lumineszierenden Modifikation von CuI·pic

1 g CuI wird in 60 ml Acetonitril gelöst und bei 0 °C mit einer Lösung von 2 ml Base in 30 ml Ethanol versetzt. Die klare Reaktionslösung wird in den Kühlschrank gestellt, wobei sich im Verlauf von etwa 3 Tagen kompakte Kristalle bilden. Da ein Trocknen der Substanz zur Zersetzung führt, wurden für die Untersuchungen die Kristalle direkt der Mutterlauge entnommen. Eine Elementaranalyse ist daher nicht möglich.

4.1.5 Darstellung der hellblau lumineszierenden Modifikation von CuI·pic

1 g CuI wird in einer Mischung von 30 ml Acetonitril und 10 ml Ethanol gelöst. Unter Kühlung auf -30 °C wird 1 ml Base mit der Pipette tropfenweise zugegeben. Der ausfallende Niederschlag wird sofort abgefrittet, mit wenig kaltem Ether gewaschen und kurz im Vakuum getrocknet. Die Verbindung wird im Schlenkrohr unter Schutzgas und in der Kälte aufbewahrt.

$CuI \cdot NC_6H_7$ (283.6)

Ber.	I 44.75	N 4.94	C 25.41	H 2.49
Gef.	I 46.1	N 4.8	C 24.9	H 2.4

4.1.6. Darstellung der blau lumineszierenden Modifikation CuI·2,4-Lutidin

Im Unterschied zu den 1:1 Addukten mit Picolin werden die Komponenten wie beim 2:1 Addukt in der Wärme umgesetzt. 1 g CuI wird in einem Überschuß von Acetonitril (80 ml) gelöst und unter Rückfluß und ständigem Rühren 2 ml Base in nur 5 ml Ethanol zugetropft. Nach beendeter Zugabe darf

noch kein Niederschlag ausfallen, andernfalls wird noch etwas Acetonitril zugegeben. Die warme Reaktionslösung wird über Nacht in den Kühlschrank gestellt, wo die Verbindung in Form von bis zu 2 cm langen, farblosen Nadeln auskristallisiert. Unter Schutzgas wird abgefrittet und mit wenig kaltem Äther gewaschen. Die Kristalle verwittern auch bei Aufbewahrung im Kühlschrank bereits nach 3 Tagen.

$CuI \cdot NC_7H_9$ (297.6)

Ber.	I 42.64	N 4.71	C 28.25	H 3.05
Gef.	I 42.5	N 4.7	C 28.3	H 3.0

4.1.7 Darstellung der rot lumineszierenden Modifikation $(CuI)_2 \cdot 2,4$-Lutidin

Zu 1 g CuI wird in der Wärme soviel Acetonitril zugegeben, bis eine klare Lösung entsteht (ca. 30 ml). Anschließend wird unter Rückfluß 1 ml Base, verdünnt mit 30 ml Ethanol unter Rühren zugetropft. Gegen Ende der Zugabe setzt plötzlich die Fällung ein, worauf die Reaktionslösung weitere 2 Stunden bei 50 °C stehen gelassen wird. Dabei kristallisiert das Addukt in Form sehr feiner Nadeln, die abgefrittet und mit warmem Ethanol gewaschen werden. Im Vakuum wird 10 Minuten getrocknet. Das 2:1 Addukt ist sehr stabil, es kann daher bei Normalbedingungen aufbewahrt werden.

$Cu_2I_2 \cdot NC_7H_9$ (488.04)

Ber.	I 52.01	N 2.87	C 17.23	H 1.86
Gef.	I 52.3	N 2.8	C 17.2	H 1.9

4.2 Addukte von Silber(I)iodid mit Stickstoffbasen

Die Addukte von AgI mit aromatischen Stickstoffbasen erhält man direkt aus den Komponenten mit der Base als Lösungsmittel. In Suspension sind diese Komplexe stabil, die Isolierung in reiner Form ist jedoch schwierig, da sie äußerst lichtempfindlich sind. Die weißen Verbindungen zersetzen sich dabei innerhalb weniger Minuten wieder zu gelbem AgI. Elementaranalysen konnten daher nicht durchgeführt werden.

4.3 Addukte von Gold(I)iodid mit Stickstoffbasen

Eine Suspension von 200 mg AuI in 30 ml Toluol wird auf -20 °C abgekühlt und die Base im Überschuß (ca. 20 ml) unter Rühren zugetropft (wird die Base wie bei den Kupfer-Komplexen nur in etwa stöchiometrischer Menge zugegeben, ist keine Reaktion erkennbar). Der weiße Niederschlag wird unter Stickstoff abfiltriert, kurz mit kaltem Ether gewaschen und im Vakuum 1 bis 2 Minuten getrocknet. Da die Komplexe sehr temperaturempfindlich sind, darf bei der Aufarbeitung die Kühlung nur kurz unterbrochen werden. Die Verbindungen werden im Schlenkrohr unter Schutzgas und in der Kälte aufbewahrt. Elementaranalysen waren wegen der raschen thermischen Zersetzung nicht möglich.

4.3.1 Darstellung von AuI·py

AuI·py wurde nach obenstehender Methode dargestellt und die Reaktionslösung im Kühlschrank aufbewahrt. Nach etwa einem Monat waren leicht gelbliche, nadelförmige Kristalle von einer Länge bis zu 3 mm entstanden.

4.4 Addukte von Gold(I)chlorid mit Stickstoffbasen

Analog zur Darstellung von AuCl·py [8] werden 0.5 g Gold(I)-dibenzylsulfinchlorid in 30 ml trockenem Ethanol suspendiert und die Lösung während der Zugabe der Base (20 ml) zum Anspringen der Reaktion kurz auf etwa 40 °C erwärmt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Chloroform gewaschen und das Solvens im Vakuum abgezogen. Die Verbindungen sind ebenfalls temperaturempfindlich und werden im Schlenkrohr unter Schutzgas im Kühlschrank aufbewahrt.

4.5 Darstellung von Gold(I)carbonylchlorid

Nach einer Vorschrift von CALDERAZZO [82] werden 5 g Tetrachlorogoldsäure in 30 ml Thionylchlorid etwa 12 h gerührt und anschließend CO durch die Reaktionslösung geleitet, bis die Suspension von $AuCl_3$ völlig verschwindet und das Reaktionsgemisch aus weißen Kristallen in einer hellgelben Lösung besteht. Es wird vorsichtig mit n-Hexan gewaschen, abfiltriert (unter CO-Atmosphäre) und etwa 10 Minuten im Vakuum getrocknet. Au(CO)Cl muß unter CO im Schlenkrohr und im Kühlschrank aufbewahrt werden.

5. Physikalisch-chemische Untersuchungen

5.1 IR- und FIR-Spektren

Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein PERKIN-ELMER-Gitterspektralphotometer, Modell 597. Die Substanzen wurden unter Schutzgas zwischen mit Nujol benetzte CsI-Scheiben gebracht.

Die FIR-Spektren im Bereich von 650 cm^{-1} bis 50 cm^{-1} wurden mit dem Fourier-Spektrometer IFS-114c der Firma BRUKER aufgenommen. Die Substanzenzubereitung erfolgte hierfür in Form von Polyethylen-Presslingen.

5.2 Emissions- und Anregungsspektren

Die Meßanordnung für die Aufzeichnung der Lumineszenzspektren ist in Abbildung 29 dargestellt.
Als Strahlungsquelle diente die Xenonhochdrucklampe XBO 450 W. Das Licht wurde zunächst durch einen ZEISS-Doppelmonochromator MM12 spektral zerlegt, um eine monochromatische Bestrahlung der Probe zu gewährleisten.

Zur Messung der Emission wurde der Monochromator I fest auf die Wellenlänge eines Anregungsmaximums (hier ist das bezüglich der Lampencharakteristik unkorrigierte Anregungsmaximum gemeint) eingestellt, mit der die gesuchte Emission angeregt wurde. Das von der Probe emittierte Licht fiel in einen zweiten Monochromator II, dessen Wellenlänge während der Messung langsam den Meßbereich überstrich, und der gleichzeitig dafür sorgte, daß Erreger- und Lumineszenzlicht getrennt wurden.

Bei der Registrierung der Anregungsspektren wurde die Wellenlänge des Meßmonochromators im Lumineszenzmaximum festgehalten und die Wellenlänge des Erregerlichts variiert. Das Lumineszenzmaximum bezieht sich hierbei auf

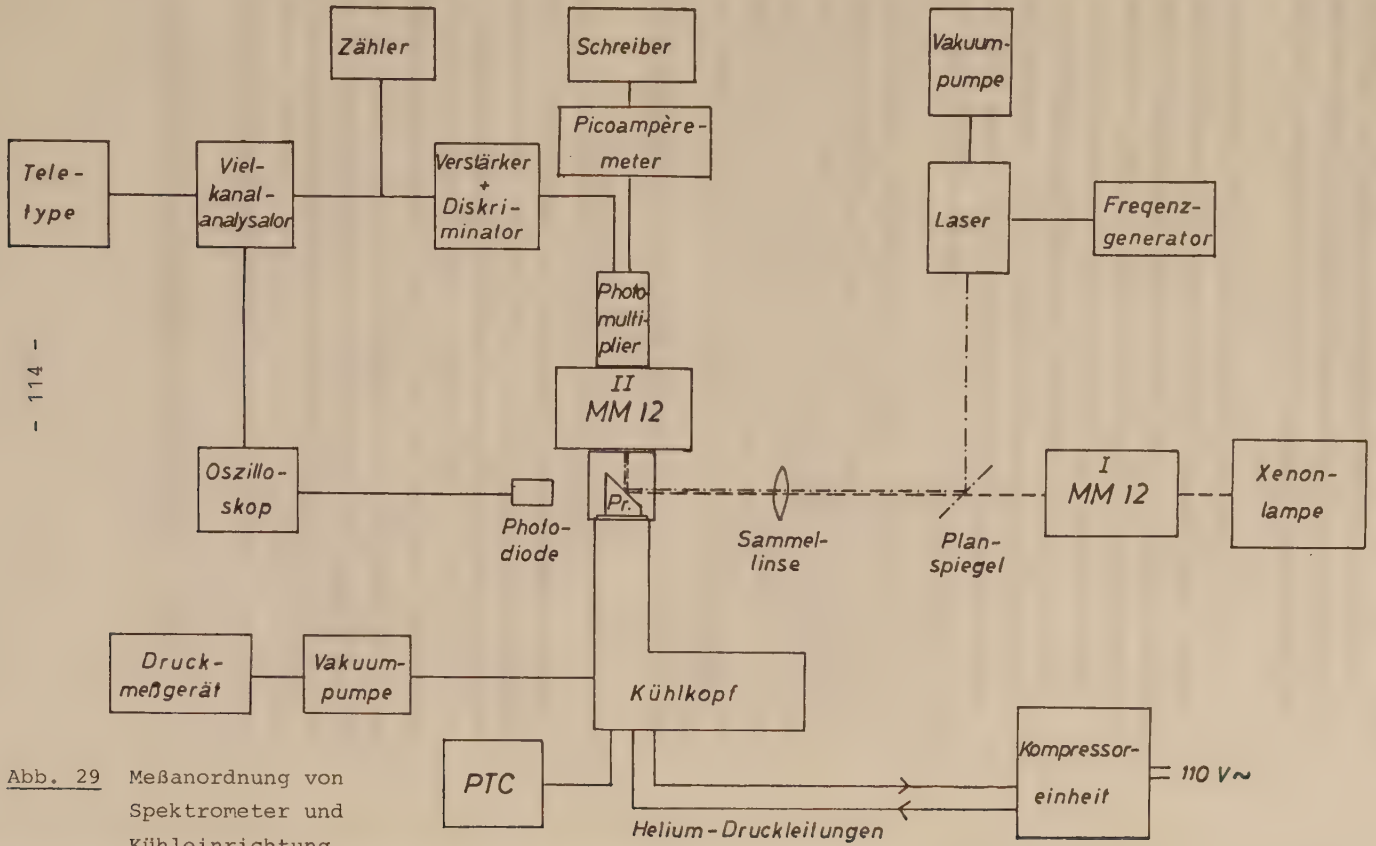


Abb. 29 Meßanordnung von Spektrometer und Kühleinrichtung

das bezüglich des Photomultipliers unkorrigierte Lumineszenzmaximum.

Als Empfänger diente der 14-stufige Photomultiplier RCA 7265 (S-20-Kathode). Sein Ausgangssignal wurde mit einem Picoamperemeter 417 High Speed der Firma KEITHLEY verstärkt und mittels eines mechanischen Schreibers analog aufgezeichnet. Die Charakteristik des Photomultipliers ist wellenlängenabhängig, dasselbe gilt für die Intensität der Xenonlampe. Daher müssen alle Spektren korrigiert werden[102,103].

Die verwendete Bandbreite, die abhängig ist von der gewählten Wellenlänge, der Spaltbreite des Monochromators und der Empfindlichkeit der verwendeten Geräte, betrug maximal ca. 50 cm^{-1} für die Lumineszenzspektren und ca. 70 cm^{-1} für die Anregungsspektren am Anregungsmonochromator.

5.2.1 Anbringung und Thermostatisierung der Proben

Zur Abkühlung und Thermostatisierung der Proben stand ein Kryostat der Firma CRYOGENIC TECHNOLOGY, Modell 21 zur Verfügung, in Verbindung mit einem PTC (Precision Temperature Controller) der Firma OXFORD INSTRUMENTS. Die Substanzen wurden in einem geschlossenen Quarzröhrchen an einem hierfür konstruierten Aluminiumteller mit einer Wärmeleitpaste befestigt. Der Aluminiumteil war über ein Indium-Metallplättchen mechanisch und wärmeleitend gut mit dem Kühlsystem verbunden. Der Kühlkopf, der die Probe enthielt, wurde aus Gründen der Wärmeisolation auf ca. 10^{-3} Torr evakuiert.
Im verwendeten Spektralbereich erwiesen sich auch Glasgefäße aus Duran als geeignet, die Meßwerte waren identisch und reproduzierbar.

5.2.2 Auswertung der Lumineszenzspektren

Die Originalspektren wurden auf einem graphischen Tablet der Firma TEKTRONIK digitalisiert und anschließend sowohl die Emissions- als auch die Anregungsspektren korrigiert [102,103]. Die korrigierten Spektren wurden auf einem Plotter der Firma TEKTRONIK erstellt.
Da die Anregungsspektren häufig kein eindeutiges Maximum besitzen, wurden zusätzlich sogenannte 10%-Werte angegeben. Diese wurden in 10% der Maximalhöhe, gemessen am langwelligen Bandenanstieg, bestimmt. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß der Ausdruck "Stokes-shift" im strengen Sinne nur für die Differenz zwischen Bandenmaxima verwendet werden darf.

5.3 Dichtebestimmungen

Die Dichtebestimmungen wurden mit Hilfe eines geeichten Pyknometers bei 22 °C durchgeführt. Als Bezugsflüssigkeit diente n-Oktan. Aus Differenzwägungen erhält man die Masse der Substanz m_s und des n-Oktans m_{oct}, aus denen sich mit Hilfe der Dichte des n-Oktans dessen Volumen V_{oct} ergibt. Damit läßt sich das Volumen der Substanz V_s bestimmen, und für die experimentell bestimmte Dichte ergibt sich

$$\rho_{pyk} = m_s/V_s$$

Die röntgenographisch ermittelte Dichte errechnet sich nach

$$\rho_x = \frac{Z \cdot MG}{V \cdot N_L}$$

mit Z = Zahl der Formeleinheiten
MG = Molmasse in g
V = Zellvolumen in cm^3
N_L = LOSCHMIDT-Zahl

5.4 GUINIER-Röntgendiagramme

Zur Aufnahme der Pulverdiagramme diente eine GUINIER-Kamera der Firma ENRAF-NONIUS (CuK_α-Strahlung, Quarzmonochromator). Dazu wurden die feinverriebenen Substanzen unter Schutzgas in dünne Glaskapillaren von 0.3 mm Durchmesser abgefüllt und diese zugeschmolzen.

Die Hochtemperatur-GUINIER-Aufnahmen wurden mit einer GUINIER-LENNE-Kamera der Firma ENRAF-NONIUS erhalten.

In der folgenden Tabelle sind die geschätzten Intensitäten I_o, die beobachteten Beugungswinkel 4θ und die daraus berechneten $\sin^2\theta_{obs}$ -Werte der blau lumineszierenden Modifikation von CuI·pic aufgeführt. Zusätzlich sind die aus den verfeinerten Gitterkonstanten berechneten Werte $\sin^2\theta_{calc}$ angegeben. Die zur Verfeinerung benutzten Beugungslinien sind mit + markiert.

Tab. 28 Indizierung und beobachtete $\sin^2\theta_{obs}$-Werte für CuI·pic (blaue Lumineszenz) im Bereich niederer Beugungswinkel einer GUINIER-Aufnahme. Den berechneten $\sin^2\theta_{calc}$-Werten liegen die Gitterkonstanten der Tabelle 1 zugrunde.

h k l	I_o	4θ	$\sin^2\theta_{obs}$	$\sin^2\theta_{calc}$
0 1 1	100	19.06	0.00690	0.00693 +
0 2 0	50	23.72	0.01067	0.01069 +
0 2 1	10	28.11	0.01497	0.01495 +
0 0 2	10	29.93	0.01696	0.01703 +
0 3 1	25	38.73	0.02829	0.02828 +
1 1 0 / 1 0 $\bar{1}$	5	42.35	0.03377	0.03395 / 0.03396
1 1 $\bar{1}$	18	44.13	0.03663	0.03664 +

Tab. 28 Fortsetzung

h k l	I_o	4θ	$\sin^2\theta_{obs}$	$\sin^2\theta_{calc}$
1 1 1	45	46.02	0.03977	0.03979 +
0 1 3 > 0 3 2	10	46.78	0.04108	< 0.04106 0.04108
1 2 0	5	47.38	0.04213	0.04197 +
1 0 $\bar{2}$	10	49.06	0.04512	0.04510 +
0 4 1	10	50.04	0.04691	0.04697 +
0 2 3	90	50.94	0.04859	0.04902
1 0 2	25	52.28	0.05113	0.05147
1 1 2	20	53.76	0.05402	0.05415 +
1 2 $\bar{2}$	30	54.64	0.05577	0.05578 +
1 3 1	20	57.24	0.06109	0.06117 +
0 3 3	10	57.86	0.06239	0.06241 +
1 1 $\bar{3}$	10	60.18	0.06738	0.06748 +
1 3 2 > 1 2 $\bar{3}$	20	63.76	0.07542	< 0.07553 0.07557
1 4 $\bar{1}$	8	64.36	0.07681	0.07673 +
0 5 2	10	67.28	0.08373	0.08378 +
1 4 2	5	71.56	0.09437	0.09428 +
0 6 1	5	73.94	0.10053	0.10048 +
1 2 $\bar{4}$	5	75.14	0.10370	0.10380 +
1 1 4	5	76.86	0.10833	0.10840 +
0 1 5	5	77.16	0.10914	0.10913 +
0 4 4	5	77.74	0.11072	0.11090
0 6 2	5	78.70	0.11337	0.11325 +
1 2 4	5	79.88	0.11665	0.11668 +
1 3 $\bar{4}$	5	80.02	0.11705	0.11706 +
1 5 2	5	80.46	0.11828	0.11829 +
2 0 0	5	82.87	0.12513	0.12513 +
2 1 $\bar{1}$	32	84.11	0.12874	0.12881 +
1 6 $\bar{1}$ > 0 3 5	28	84.69	0.13044	< 0.13018 0.13052
0 6 3	20	85.89	0.13398	0.13455
2 2 $\bar{1}$	23	86.81	0.13673	0.13681 +
1 0 $\bar{6}$	10	98.95	0.17511	0.17512 +
2 4 $\bar{1}$	20	100.05	0.17877	0.17862

5.5 Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen

Zur röntgenographischen Untersuchung der Einkristalle wurden diese unter Schutzgas in dünne Glaskapillaren abgefüllt, die oberflächlich mit einem Paraffinfilm überzogen waren. Zum Befestigen der Einkristalle diente auch Raupenleim (Firma HOECHST), der ebenfalls eine ausreichende Haftung gewährleistet und eine Dejustierung des Kristalls während der Röntgenaufnahmen verhindert.

Einkristallaufnahmen wurden auf folgenden Geräten angefertigt:

BUERGER-Kamera der Firma HUBER
BUERGER-Kamera der Firma ENRAF-NONIUS
RECIPROCAL LATTICE EXPLORER der Firma STOE

Pulveraufnahmen von Einkristallen wurden mit einer GANDOLFI-Kamera erhalten.

Die Registrierung der Reflexintensitäten erfolgte auf dem Automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 sowie CAD4-B mit angeschlossener PDP 11. Die Messungen erfolgten unter Verwendung eines Graphitmonochromators mit MoK_α-Strahlung.

6. Liste der verwendeten Rechenprogramme

Im Verlauf dieser Arbeit wurden folgende Rechenprogramme verwendet:

GUINIER Algol-Programm zur Auswertung von Pulveraufnahmen, von K. KROGMANN, Karlsruhe 1967

GIVER	Algol-Programm zur Berechnung theoretischer Beugungswinkel und zur Verfeinerung von Gitterkonstanten, K.KROGMANN, Karlsruhe 1967
VISSER	Automatisches Indizierungs-Programm nach P. M. DE WOLFF von J. W. VISSER, Delft 1969 [104]
MOLGEO	Algol-Programm zur Berechnung der "besten" Ebene durch einen Satz gegebener Atome, von W. RUTTEN, H. GEISE und B. HESPER, Laboratorium voor Kristalchemie der Rijksuniversiteit, Utrecht 1963
CAD4-LP	Algol-Programm zur Lorentz- und Polarisations-Korrektur der Meßwerte aus dem Automatischen Einkristalldiffraktometer CAD4 der Firma ENRAF-NONIUS, von U. MÜLLER und M. WEISHAUPT, Marburg/Tübingen 1971/76
SHEL-76	Fortran-Programmsystem für Kristallstrukturbestimmungen, von G. SHELDRICK, Cambridge 1976
SDP	"structure determination package" Firma ENRAF-NONIUS
ORTEP	Fortran-Programmsystem zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen auf einem Plotter, C. K. JOHNSON, Oak Ridge 1965, bearbeitet von E. ELBRACHTER, P. C. HAEGELE, H. KREIBOHM und N. KRIER, Ulm 1973
STRANSO	Fortran-Programm zur Umwandlung von SHEL-Ausgabedateien in ORTEP-Eingabedateien, von H.-N. ADAMS, Tübingen 1979
SPEPLO	Basic-Programm zum Digitalisieren, Korrigieren und Plotten von Lumineszenzspektren, von G. KRABICHLER, Tübingen 1980

Die Zeichnungen mit dem Programm ORTEP erfolgten zum Teil auf der Rechenanlage CDC 3300, die weiteren Rechnungen wurden an der Rechenanlage TR 440 des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen ausgeführt.

Mit dem Programmpaket SDP wurde auf einer PDP 11/60 gerechnet.

Die graphischen Darstellungen wurden teilweise auf einem "Intelligent Graphics Terminal" der Firma HEWLETT PACKARD, Modell 2647 A erstellt.

Die Auswertung und Zeichnung der Lumineszenzspektren erfolgte an einem Rechner und Plotter der Firma TEKTRONIK im Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen.

7. Zur Anlage zu dieser Arbeit

Die Tabellen in der Anlage enthalten eine Gegenüberstellung der aus den Reflexintensitäten gewonnenen Strukturfaktoren F_o und den berechneten Werten F_c der durchgeführten Kristallstrukturanalysen.

Die Anlage enthält folgende F_o-F_c-Tabellen:

Tab. A1 F_o-F_c-Werte von CuI·pic in $P2_1/c$
(Modifikation mit blauer Lumineszenz)

Tab. A2 F_o-F_c-Werte von CuI·2,4-lut in $P\bar{1}$
(Modifikation mit blauer Lumineszenz)

Tab. A3 F_o-F_c-Werte von $(CuI)_2 \cdot pic$ in $P2_1/c$
(Modifikation mit Lumineszenzthermochromie)

Tab. A4 F_o-F_c-Werte von $(CuI)_2 \cdot 2,4\text{-lut}$ in $P2_1/n$
(Modifikation mit Lumineszenzthermochromie)

Tab. A5 F_o-F_c-Werte von AuI·py in Pnnm

Die Anlage zu dieser Arbeit kann bei Herrn

Prof. Dr. J. STRÄHLE
Institut für Anorganische Chemie
der Universität

Auf der Morgenstelle 18

7400 Tübingen

eingesehen werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Reaktionen der Monohalogenide von Kupfer, Silber und Gold gegenüber Lewisbasen eingehend untersucht.

CuI reagiert mit aromatischen Stickstoffbasen unter Bildung von mehreren Modifikationen. Durch die Auswahl geeigneter Reaktionsbedingungen gelingt es, die einzelnen Modifikationen gezielt und in reiner Form darzustellen. Als Ergebnis der präparativen Untersuchungen wurde gezeigt, daß die Ausbildung der verschiedenen Strukturtypen der Komplexe CuI·L nicht, wie bisher angenommen, von der Art des Liganden abhängt. So wurde am Beispiel der Addukte von CuI mit 2-Methylpyridin (pic) nachgewiesen, daß auch mit einer einzigen Base die verschiedenen Strukturvarianten verwirklicht werden. Von den fünf gefundenen Phasen im System CuI/pic wurden zwei in ihrer Struktur aufgeklärt, die anderen drei spektroskopisch charakterisiert. Erstmals wurde über die Doppelbandstruktur $(CuI)_2 \cdot L$ berichtet, die sowohl als Kondensationsprodukt der Bandstruktur als auch der Sesselstruktur aufgefaßt werden kann.

Wie die Strukturbestimmungen der blau lumineszierenden Verbindungen CuI·pic und CuI·2,4-lut ergaben, liegen diese Addukte in der Bandstruktur vor, wie sie auch von CuI·py ausgebildet wird. Der Cu-Cu-Abstand im CuI·py beträgt 288 pm, in obigen Komplexen dagegen 271 pm bzw. 270 pm. Durch eine Änderung der Pyridinbase läßt sich also durchaus eine Abnahme der Metall-Metall-Abstände erreichen. Daß diese strukturgeometrischen Argumente im Zusammenhang mit bindenden Wechselwirkungen der Cu-Atome untereinander stehen, wurde anhand der Lumineszenzspektren

gezeigt. Das Phänomen der Lumineszenz läßt sich in der Regel nur dann beobachten, wenn die Metall-Metall-Abstände relativ kurz sind. Eine quantitative Korrelation zwischen den Lumineszenzmaxima und einer Wechselwirkung der Cu-Atome untereinander ist bei diesem Strukturtyp jedoch nicht eindeutig gegeben.

Im Hinblick auf eine schrittweise Polymerisation der Cu-I-Hanteln zur Zinkblendestruktur des reinen CuI gelang die Strukturaufklärung der 2:1 Addukte $(CuI)_2 \cdot L$ mit L = 2-Picolin und 2,4-Lutidin, die in der eingangs erwähnten Doppelbandstruktur kristallisieren. Auch bei diesen Verbindungen treten kurze Cu-Cu-Abstände auf. Bemerkenswerter Aspekt ist, daß beim Übergang von 2-Picolin zu 2,4-Lutidin eine weitere Verkürzung des Cu-Cu-Abstands zu beobachten ist. In dieser Reihe nehmen die Lumineszenzmaxima der R-Bande (d^{10}-d^9s^1) ab, offensichtlich erleichtert eine zunehmende Basizität der Liganden diesen Elektronenübergang innerhalb des Metallatoms. Diese verminderte Übergangsenergie ist im Einklang mit den theoretischen Berechnungen von MEHROTRA und HOFFMANN, nach denen unter Berücksichtigung höherer s - Orbitale eine bindende Wechselwirkung zwischen den Cu(I)-Atomen zu erwarten ist. Die Annahme, daß die spektralen Lagen der Lumineszenzmaxima im Zusammenhang mit einer Verkürzung der Metall-Metall-Abstände stehen, hat sich hier also bestätigt.

AgI reagiert mit aromatischen Stickstoffbasen ebenfalls zu Komplexen, die zu denen von CuX·L ähnlich sind. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen deuten darauf hin, daß AgI·2,6-lut eine Bandstruktur ausbildet. Der ionische Charakter des einwertigen Silbers kommt in der schnellen Zersetzung dieser Addukte zum Ausdruck. In Übereinstimmung mit der Literatur ist die Ag-N-Bindung offenbar sehr schwach.

Gold(I)iodid ergibt mit Stickstoffbasen die neu dargestellten, sehr temperaturempfindlichen Komplexe AuI·L. Wie die Strukturbestimmung von AuI·py bei 110 K ergab, liegen diskrete vierkernige, lineare Au_4-Einheiten vor, in denen die Au-Au-Abstände mit 299 pm nur 11 pm länger sind als im Metall. Das Addukt kann somit als tetrameres Molekül aufgefaßt werden, auch die gute Löslichkeit in unpolaren organischen Solventien unterstützt diese Interpretation. Die optischen Eigenschaften von Gold(I)-Komplexen wurden erstmals beschrieben, auch diese Komplexe zeigen das Phänomen der Lumineszenz.

LITERATURVERZEICHNIS

1) A. F. WELLS, Structural Inorganic Chemistry, 4th Ed., p.349, Clarendon Press, Oxford (1975)
2) J. STRÄHLE, K.-P. LÖRCHER, Z. Naturforsch. 29b, 266 (1974)
3) E. M. W. JANSSEN, J. C. W. FOLMER, G. A. WIEGERS, J. Less-Common Met. 38, 71 (1974)
4) E. M. W. JANSSEN, G. A. WIEGERS, J. Less-Common Met. 57, 47 (1978)
5) A. WEISS, A. WEISS, Z. Naturforsch. 11b, 604 (1956)
6) H. JAGODZINSKI, Z. Kristallogr. 112, 80 (1959)
7) W. WERNER, J. STRÄHLE, Z. Naturforsch. 34b, 952 (1979)
8) H.-N. ADAMS, Dissertation, Tübingen 1980
9) N. C. BAENZIGER, K. M. DITTEMORE, J. R. DOYLE, Inorg. Chem. 13, 805 (1974)
10) G. BEINDORF, Diplomarbeit, Tübingen 1978
11) C. L. RASTON, A. H. WHITE, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976, 2153
12) J. A. CAMPBELL, C. L. RASTON, A. H. WHITE, Aust. J. Chem. 30, 1937 (1977)
13) E. EITEL, D. OELKRUG, W. HILLER, J. STRÄHLE, Z. Naturforsch. 35b, 1247 (1980)
14) N. C. BAENZIGER, C. F. RICHARDS, J. R. DOYLE, Inorg. Chem. 3, 1529 (1964)
15) M. R. CHURCHILL, B. G. DE BOER, S. J. MENDAK, Inorg. Chem. 14, 2041 (1975)
16) M. R. CHURCHILL, K. L. KALRA, Inorg. Chem. 13, 1899 (1974)
17) M. R. CHURCHILL, K. L. KALRA, Inorg. Chem. 13, 1065 (1974)
18) M. R. CHURCHILL, K. L. KALRA, Inorg. Chem. 13, 1427 (1974)

19) M. R. CHURCHILL, B. G. DE BOER, D. J. DONOVAN, Inorg. Chem. 14, 617 (1975)
20) B. K. TEO, J. C. CALABRESE, J. Am. Chem. Soc. 97, 1256 (1975)
21) B. K. TEO, J. C. CALABRESE, Inorg. Chem. 15, 2467 (1976)
22) B. K. TEO, J. C. CALABRESE, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 185
23) B. K. TEO, J. C. CALABRESE, Inorg. Chem. 15, 2474 (1976)
24) M. R. CHURCHILL, J. DONAHUE, F. J. ROTELLA, Inorg. Chem. 15, 2752 (1976)
25) M. R. CHURCHILL, B. G. DE BOER, Inorg. Chem. 14, 2502 (1975)
26) H. D. HARDT, H. D. DE AHNA, Naturwissenschaften 57, 244 (1970)
27) H. D. HARDT, H. GECHNIZDJANI, Z. Anorg. Allg. Chem. 393, 321 (1972)
28) H. D. HARDT, A. PIERRE, Z. Anorg. Allg. Chem. 402, 107 (1973)
29) H. D. HARDT, H. GECHNIZDJANI, Inorg. Chim. Acta 15, 47 (1975)
30) H. D. HARDT, Chem. Exp. Didakt. 2, 265 (1976)
31) H. D. HARDT, H. GECHNIZDJANI, Z. Anorg. Allg. Chem. 397, 23 (1973)
32) H. D. HARDT, H. GECHNIZDJANI, Naturwissenschaften 59, 363 (1972)
33) H. D. HARDT, A. PIERRE, Z. Anal. Chem. 265, 337 (1973)
34) H. D. Hardt, A. PIERRE, Naturwissenschaften 60, 200 (1973)
35) A. U. MALIK, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2106 (1967)
36) H. D. HARDT, H. GECHNIZDJANI, Z. Anorg. Allg. Chem. 397, 16 (1973)
37) M. A. S. GOHER, Naturwissenschaften 62, 237 (1975)
38) H. D. HARDT, Naturwissenschaften 61, 107 (1974)
39) M. RADJAIPOUR, D. OELKRUG, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 159 (1978)
40) E. EITEL, Dissertation, Tübingen 1979

41) P. K. MEHROTRA, R. HOFFMANN, Inorg. Chem. 17, 2187 (1978)
42) J. STRÄHLE, W. HILLER, E. EITEL, D. OELKRUG, Z. Kristallogr. 153, 277 (1980)
43) H.-N. ADAMS, W. HILLER, J. STRÄHLE, Z. Anorg. Allg. Chem. in Druck
44) V. G. ALBANO, P. BELLON, G. CIANI, M. MANASSERO, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 171
45) D. F. LEWIS, S. J. LIPPARD, P. S. WELCKER, J. Am. Chem. Soc. 92, 3805 (1970)
46) P. G. ELLER, G. J. KUBAS, R. R. RYAN, Inorg. Chem. 16, 2454 (1977)
47) M. MASSAUX, M. J. BERNARD, Acta Crystallogr. B 27, 2419 (1971)
48) J. D. BROWN, J. D. DUNITZ, Acta Crystallogr. 13, 28 (1960)
49) M. R. CHURCHILL, K. L. KALRA, J. Amer. Chem. Soc. 95, 5772 (1973)
50) V. G. ALBANO, P. BELLON, M. SANSONI, J. Chem. Soc. A 1971, 2420
51) J. J. GUY, P. G. JONES, H. J. MAYS, G. M. SHELDRICK, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 8
52) J. M. GUSS, R. MASON, K. M. THOMAS, G. VAN KOTEN, J. G. NOLTES, J. Organometal. Chem. 40, C79 (1972)
53) C. J. E. KEMPSTER, H. LIPSON, Acta Crystallogr. B 28, 3674 (1972)
54) D. T. CROMER, J. B. MANN, Acta Crystallogr. A 24, 321 (1968)
55) J. H. S. GREEN, D. J. HARRISON, W. KYNASTON, H. M. PAISLEY, Spectrochim. Acta 26A, 2139 (1970)
56) J. H. S. GREEN, W. KYNASTON, H. M. PAISLEY, Spectrochim. Acta 19, 549 (1963)
57) D. M. ADAMS, Metal-Ligand and Related Vibrations, Edward Arnold, Publishers Ltd. London (1967)
58) V. SCHRAMM, K. F. FISCHER, Naturwissenschaften, 61 500 (1974)

59) V. SCHRAMM, Inorg. Chem. 17, 714 (1978)
60) A. U. MALIK, Z. Anorg. Allg. Chem. 344, 107 (1966)
61) C. CURRAN, S. MIZUSHIMA, Coupling between C-H Bending vibrations in complexes of pyridine with Metal Halides, Advances in Molecular Spectroscopy Vol. 3, p. 961 A. Mangine, Ed., New York (1962)
62) N. S. GILL, R. H. NUTTAL, D. E. SCAIFE, D. W. SHARP, J. Inorg. Nucl. Chem. 18, 79 (1961)
63) G. B. ANSELL, W. G. FINNEGAN, Chem. Commun. 1969, 1300
64) G. B. ANSELL, L. A. BURKARDT, W. G. FINNEGAN, Chem. Commun. 1969, 459
65) G. B. ANSELL, J. Chem. Soc. Perkin II 1976, 104
66) W. J. A. M. PETERSE, J. H. PALM, Acta Crystallogr. 20, 147 (1966)
67) L. PAULING, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim, 3. Auflage (1968)
68) W. WERNER, J. STRÄHLE, Z. Naturforsch. 34b, 952 (1979)
69) J. STRÄHLE, J. GELINEK, M. KÖLMEL, Z. Anorg. Allg. Chem. 456, 241 (1979)
70) J. P. FACKLER, Prog. Inorg. Chem. 21, 55 (1976)
71) F. J. HOLLANDER, D. COUCOUVANIS, J. Amer. Chem. Soc. 99, 6268 (1977)
72) A. AVDEEF, J. P. FACKLER, Inorg. Chem. 17, 2182 (1978)
73) H. SCHMIDBAUR, Angew. Chem. 88, 830 (1976)
74) R. J. PUDDEPHAT, Topics in Inorganic and General Chemistry, Vol. 16, Elsevier, Amsterdam (1978)
75) O. PIOVESANA, P. F. ZANAZZI, Angew. Chem. 92, 579 (1980)
76) A. MÜLLER, H. DORNFELD, G. HENKEL, B. KREBS, M. P. A. VIEGERS, Angew. Chem. 90, 57 (1978)
77) R. HESSE, P. JENNISCHE, Acta Chim. Scand. 26, 3855 (1972)
78) P. BELLON, M. MANASSERO, M. SANSONI, J. Chem. Soc. Dalton Trans, 1973, 2423
79) P. BELLON, M. MANASSERO, M. SANSONI, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 1481
80) W. D. PEARSON, Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon, London (1957)

81) P. G. JONES, A. G. MADDOCK, M. J. MAYS, M. M. MUIR, A. F. WILLIAMS, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 1434
82) D. B. DELL'AMICO, F. CALDERAZZO, Gazz. Chim. Ital. 103, 1099 (1973)
83) F. CALDERAZZO, persönliche Mitteilung
8) C. E. MOORE, Atomic Energy Levels, U. S. Nat. Bur. Data Ser. No. NBS U. S. GPO, Washington (1949)
85) A. DEDIEU, R. HOFFMANN, J. Amer. Chem. Soc. 100, 2074 (1978)
86) L. E. McCANDLISH, E. C. BISELL, D. COUCOUVANIS, J. P. FACKLER, K. KNOX, J. Amer. Chem. Soc. 90, 7357 (1968)
87) F. J. HOLLANDER, D. COUCOUVANIS, J. Amer. Chem. Soc. 96, 5646 (1974)
88) F. J. HOLLANDER, M. L. CAFFERY, D. COUCOUVANIS, J. Amer. Chem. Soc. 96, 4682 (1974)
89) J. M. GUSS, R. MASON, J. SØTOFTE, G. VAN KOTEN, J. G. NOLTES, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 446
90) J. A. J. JARVIS, B. T. KILBOURN, R. PEARCE, M. F. LAPPERT, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 475
91) H. HARTL, persönliche Mitteilung
92) H. L. KRAUSS, Nachr. Chem. Techn. 16, 260 (1968)
93) GMELIN, Handbuch der Anorganischen Chemie, Band 62, 8. Aufl., S. 346,643 (1954)
94) T. MUNDORF, K. DEHNICKE, Z. Naturforsch. 28b, 506 (1973)
95) G. BRAUER, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band 2, 3. Aufl., S. 1014, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1978)
96) F. HERRMANN Ber. 38, 2813
97) T. LEIPERT, Mikrochem., Pregl-Festschrift, S. 266 (1929)
98) W. SCHÖNIGER, Mikrochim. Acta 1955, 123
99) W. SCHÖNIGER, Mikrochim. Acta 1961, 866
100) K.-TH. WILKE, Kristallzüchtung, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1973)

101) H. K. HENISCH, Crystalgrowth in Gels, Pennsylvania State University Press, London (1970)

102) E. LIPPERT, W. NÄGELE, J. SEIBOLD-BLANKENSTEIN, U. STAIGER W. VOSS, Z. Anal. Chem. 170, 1 (1958)

103) M. RADJAIPOUR, Diplomarbeit, Tübingen 1970

104) J. W. VISSER, J. Appl. Cryst. 2, 89 (1969)

LEBENSLAUF

Am 10. Februar 1953 wurde ich als Sohn der Eheleute Willi Hiller und Gertrud Hiller geb. Mornhinweg in Sindelfingen geboren. Nach dem Besuch der Grundschule wechselte ich auf das Albert-Einstein-Gymnasium in Böblingen über, wo ich 1972 das Abitur ablegte. Danach begann ich im selben Jahr das Chemiestudium an der Universität Tübingen. Die Diplomvorprüfung legte ich im Oktober 1974, die Diplomprüfung im Mai 1977 ab. Unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. Joachim Strähle fertigte ich von Juli 1977 bis Januar 1978 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität Tübingen meine Diplomarbeit an, der sich in der Zeit von Februar 1978 bis Dezember 1980 die Doktorarbeit über das Thema: "Komplexe der Monohalogenide von Kupfer, Silber und Gold mit organischen Stickstoffbasen. Synthese, Spektroskopie und Kristallstruktur" anschloß.

Seit September 1979 bin ich wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen.

Meine akademischen Lehrer waren :

E. Bayer, W. Braun, E. Breitmaier, G. Gauglitz,
F. Gönnenwein, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack,
V. Hoffmann, G. Jung, S. Kemmler-Sack, W. König, W. Kraus,
H. Krüger, D. Krug, U. Kunze, E. Lindner, I. P. Lorenz,
H. Mauser, H. Meier, E. Müller, H. Oberhammer, D. Oelkrug,
H. Pauschmann, G. Pausewang, A. Rieker, W. Rüdorff,
W. Rundel, H. Schott, F. F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle,
H. Straub, H. Suhr, W. Voelter, W. Winter, W. Zeil .

Druck und Verarbeitung:

SPEEDY'S

Kopie + Druck Schury GmbH
Stuttgarter Straße 58
7030 Böblingen
Telefon 07031/2 00 79